

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**Estudio de los fenómenos de transferencia electrónica  
fotoinducida en nuevos polifluorenos, sistemas conteniendo  
viológeno y materiales reticulares metal-orgánico.**

**TESIS DOCTORAL**

Presentada por:

**Maykel de Miguel de la Torre**

Dirigida por:

**Dr. Hermenegildo García Gómez**

**Dra. Mercedes Álvaro Rodríguez**

Valencia, Abril de 2012



D. Hermenegildo García Gómez, Profesor Catedrático de Química de Valencia y D<sup>a</sup>. Mercedes Álvaro Rodríguez Catedrática de Escuela Universitaria de la Universidad Politécnica certifican que la tesis doctoral, titulada: **“Estudio de los fenómenos de transferencia electrónica fotoinducida en nuevos polifluorenos, sistemas conteniendo viológeno y materiales reticulares metal-orgánico.”**, ha sido desarrollada por MAYKEL DE MIGUEL DE LA TORRE, bajo su dirección en el Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

D. Hermenegildo García Gómez.

D<sup>a</sup>. Mercedes Álvaro Rodríguez



A mi familia y a Carmen



## AGRADECIMIENTOS

Cuando concluimos una etapa, solemos echar la vista atrás, y recordar todo lo que te ha acontecido hasta este momento, lo malo y sobre todo, lo bueno. Esta es la parte en la que me acuerdo de las personas que por alguna razón me han dejado un poquito suyo durante estos cuatro años en Valencia y que me han ayudado en esta vida tanto a nivel personal como académico.

Entre estas personas, está mi Director y jefe el profesor Hermenegildo García, gracias por haberme permitido realizar esta tesis y haber tenido paciencia y el haber sido cercano en determinados momentos. De igual manera quiero agradecer a mi Directora y jefa, la profesora Mercedes Álvaro Rodríguez, el permitirme también realizar esta tesis, su gran paciencia y el haberse preocupado por la beca. Todo lo que he aprendido de ustedes me servirá de mucho.

Ahora me gustaría agradecerle a esas personas que han estado ahí todos los días que han aguantado mis comentarios y a mí en general. Todos son importantes por diferentes motivos. Algunos se han marchado, otros siguen y otros están llegando. Entre todos ellos quiero destacar a mis compañeros de laboratorio:

Roberto: por acordarse de su compañero y amigo de Salamanca, sin él no creo que hubiera realizado esta tesis o por lo menos, haberla pensado hacer. Haber compartido estancia en Valencia y trabajar en el mismo grupo me ha ayudado mucho.

Mireia: porque siempre que la he necesitado ha estado ahí. Gracias por no enloquecer con mis comentarios u opiniones, al final te has dado cuenta de que me gusta tener siempre la última palabra.

Sergio: el mejor contador de chistes que he podido conocer, gracias por acordarse de mí cuando estaba sólo en Valencia, por su compañerismo en el trabajo y fuera de él.

Belén: por enseñarme el mundo de la fotoquímica y fotofísica, por brindarme tu ayuda en todos los momentos que te he necesitado (que no han sido pocos), creo que Gabriel ya me reconoció nada más nacer, aunque sólo fuera por mi voz.

También acordarme de David Sempere que siempre tiene una canción tranquilita en el laboratorio y que siempre está pendiente de enseñarnos una parte nueva de Valencia.

A Moorthy por hacerme ver otras culturas y ayudarme a corregir el inglés.

A Rafa, que siempre crea buen rollo. Me has hecho reír y disfrutar de los momentos de trabajo, ayudándome en muchas cosas.

David Solís que con sus neurax y metepatas te hacía pasar buenos ratos tanto dentro del laboratorio como fuera.

También acordarme de Canijo, Raquel (bellísima persona), Abdessamad, Amparo, Marcos y Pedro que me ha aconsejado en cuestiones del láser y ayudado a la obtención de señal (hay que mejorar “ese frontenis”), Fran, Nacho, Claudia, Giorgia....

También están las personas que componen el grupo de Miguel Ángel, ya sea porque coincidimos en la utilización de las técnicas experimentales y porque se han portado bien conmigo. También están todas las chicas de las “ramonas” que han hecho más amena la poca soledad en el laboratorio común, cuando median en la balanza...

A la gente del ITQ que me han ayudado en todo lo posible, Edurne, Sonia, Antonio Coronilla, Miguel, etc, que son muchos.

A los profesores y personal del Departamento de Química de los que he aprendido muchas cosas, sobre todo con Manuel Adelantado.

Gracias también a todos que han colaborado activamente en el desarrollo de los trabajos que componen esta tesis, JianFu, Claudia, y a la gente de microscopía.

Por último, quiero agradecerles a mi familia: mis tíos y primos (Jordi, Tere,...), en especial los de Pajares de la Laguna, porque siempre han estado ahí apoyándome en los estudios y preocupándose de mí. Una mención especial para mi primo Álvaro, que con su fuerza de superación me ha demostrado que el esfuerzo es recompensado.

Pero de especial mención, está a mi familia, mis padres y hermanos, que ellos me lo han dado todo, dedicación, apoyo, consejos y una educación. Mis hermanos por estar siempre ahí en persona y a una llamada de teléfono, que se han preocupado siempre de mí y que entre todos nos hemos ido convirtiendo en lo que somos. Gracias por ser como sois. Y acabando está la persona que ha sido mi apoyo moral en cuerpo y alma, que ha estado ahí tanto en la lejanía (vía internet) como al lado (en Valencia) y que ha sabido no volverse loca con mis estreses. Sin ella no hubiera sido tan fácil (tqlbi). Por todo eso y más gracias a **TODOS.**







**RESUMEN**

**ABSTRACT**

**RESUM**

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.**

1.1. I FUNDAMENTOS FOTOFÍSICOS.	
1.1.1. Procesos fotoelectrónicos.	19
1.2. TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA.	22
1.2.1. Viológenos.	22
1.2.2. Interacciones entre la pareja $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -MV.	25
1.2.3. Viológenos incorporados en mesoporosos.	26
1.2.4. Metil viológeno en esferas huecas.	28
1.2.5. Transferencia electrónica del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Generación de hidrógeno.	30
1.2.5.1. Complejos con cucurbit[n]uriles.	32
1.2.6. Sólidos reticulares metal-orgánico: MOFs.	35
1.2.6.1. Comportamiento de los MOFs ( MOF 5 y MOF UiO-66).	37
1.2.6.2. Otros MOFs: MIL 125(Ti)-NH <sub>2</sub> , AF282c y AF513.	43
1.2.7. Electroluminiscencia.	44
1.2.8. Polifluorenos.	46
1.2.9. Técnicas para identificar estados de separación de carga.	47
1.2.10. Cromismo.	47
1.2. Referencias bibliográficas.	50

## **CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.**

2.1. OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.	59
--------------------------------------	----

## **CAPÍTULO 3. PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE COPOLÍMEROS DE FLUORENO CONTENIENDO UNIDADES DE CARBAZOL.**

3.1. INTRODUCCIÓN	65
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
3.2.1. Espectros de absorción UV-Visible.	69
3.2.2. Medidas de fotoluminiscencia.	70
3.2.3. Fotólisis mediante la técnica de destello láser.	72
3.2. CONCLUSIONES	78
3.3. Referencias bibliográficas.	79

## **CAPÍTULO 4. PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE COPOLÍMEROS DE FLUORENO CONTENIENDO UNIDADES 1,3,4-OXADIAZOL.**

4.1. INTRODUCCIÓN	83
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	84
4.2.1. Fluorescencia.	87
4.2.2. Espectroscopia de absorción de especie transitoria.	90
4.2.3. Rendimientos cuánticos relativos de separación de carga.	98
4.2.4. Estudios de inhibición.	99
4.3. CONCLUSIONES	101
4.3. Referencias bibliográficas.	102

**CAPÍTULO 5.**  
**RESPUESTA RÁPIDA Y ELEVADO CONTRASTE ELECTROCRÓMICO POR**  
**REDUCCIÓN DE UN COPOLÍMERO FLUORENO-OXADIAZOL.**

5.1. INTRODUCCIÓN	107
5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	109
5.2.1. Propiedades electrocrómicas del PF <sub>4</sub> Ox.	109
5.2.2. Estudios de destello láser.	113
5.2.3. Degradación del copolímero PF <sub>4</sub> Ox durante ciclado electrocrómico.	115
5.2.4. Aparición de picos rédox reversibles durante los ciclos del voltametría.	117
5.3. CONCLUSIONES	120
5.4. Referencias bibliográficas.	121

**CAPÍTULO 6.**  
**ESFERAS ORGANISILÍCEAS CONTENIENDO UNIDADES DE**  
**DIFENILANTRACENO Y VIOLÓGENO UNIDAS COVALENTEMENTE.**

6.1. INTRODUCCIÓN	127
6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	129
6.2.1. Síntesis y caracterización de esferas organosilíceas fotoactivas.	129
6.2.2. Propiedades fotofísicas y aplicaciones de las esferas fotoactivas.	136
6.3. CONCLUSIONES	146
6.4. Referencias bibliográficas.	147

## CAPÍTULO 7.

### AUMENTO DE LA EFICIENCIA EN LA GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO CON LUZ SOLAR POR IRRADIACIÓN DE RUTENIO TRIS(2,2'-BRIPIRIDILO)-METIL VIOLÓGENO EN PRESENCIA DE CUCURBI[n]URILES

7.1. INTRODUCCIÓN	153
7.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	155
7.3. CONCLUSIONES	172
7.4. Referencias bibliográficas.	162

## CAPÍTULO 8.

### ESTUDIO FOTOFÍSICO DE TRES MATERIALES RETICULARES METAL-ORGÁNICO CON PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS

8.1. INTRODUCCIÓN	167
8.2. RESULTADOS	168
8.2.1. Estudios de láser flash fotólisis del material MIL 125(Ti)-NH <sub>2</sub> .	168
8.2.2. Captura de electrones y huecos.	173
8.2.3. Estudios de láser flash fotólisis de los materiales AF513c y AF282c.	175
8.2.3. DESACTIVACION CON Fe <sup>3+</sup>	179
8.2.3.1. Medidas de fluorescencia.	179
8.2.3.2. Medidas de láser flash fotólisis.	180
8.3. CONCLUSIONES	184
8.4. Referencias bibliográficas.	185

<b>CONCLUSIONES</b>	<b>189</b>
---------------------	------------

<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>193</b>
---------------------------	------------

<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</b>	
--------------------------------	--

**PUBLICACIONES**

217





## Resumen en castellano.

Cuando un cromóforo absorbe un fotón de energía adecuada, éste puede generar estados excitados singletes y éstos se pueden relajar dando otro estado excitado de menor energía, primer estado excitado singlete ( $S_1$ ). Ésta último puede relajarse alcanzando otro estado excitado como son el estado electrónico triplete ( $T_0$ ). Ambos estados electrónicos excitados,  $S_1$  y  $T_0$  pueden sufrir relajación al estado fundamental, mediante un proceso emisor o no emisor (fluorescencia y fosforescencia). Los estados excitados electrónicos son más susceptibles de sufrir oxidación o reducción en presencia de agentes dadores (D) o aceptores (A) que los estados fundamentales. La transferencia electrónica fotoinducida puede originarse tanto desde el estado electrónico excitado singlete  $S_1$ , como del triplete  $T_0$ , siempre que la energía de estos sea superior a la energía de las especies resultantes. Este proceso de transferencia electrónica fotoinducida, da lugar a un estado de separación de cargas ( $S^{\bullet-}/D^{+}$  o  $S^{\bullet+}/A^{\bullet-}$ ). Desde los años ochenta, los procesos de transferencia electrónica fotoinducida han sido objeto de un intenso estudio, resultado del cual han surgido algunas aplicaciones de interés comercial, merecen una especial mención las celdas fotovoltaicas, fotocromismo y electroluminiscencia.

Basándonos en estos principios, la presente tesis doctoral persigue la caracterización y la determinación del comportamiento de estados de separación de carga, mediante el empleo de técnicas fotofísicas y en especial de destello láser. Como se puede ver, los capítulos 3, 4 y 5 se centran en el estudio de estos estados de separación de carga en copolímeros derivados de fluoreno y unidades dadoras yceptoras de electrones, para la determinación de los estados transitorios generados por absorción de un fotón, y en determinar si estos espectros transitorios corresponden o no a estados de separación de carga. También se estudia el comportamiento electrocromico del copolímero  $PF_4Ox$ .

El capítulo 6 de la tesis estudian la transferencia electrónica fotoinducida en materiales sólidos con morfología de partícula esférica, que contiene viológeno y difenilantraceno como agentes aceptores y dadores de electrones, formando parte de la estructura o en el interior de los poros, donde la falta de difusión sirve para prolongar notablemente el tiempo de vida de ion radical resultante de la transferencia electrónica y establecer su potencial y utilidad en el desarrollo en celdas electroluminiscentes.

El capítulo 7 estudia la generación fotocatalítica de hidrógeno con luz visible por irradiación de la pareja  $[Ru(bpy)_3^{2+}]-MV^{+}$  en presencia de cucurbit[n]uriles, estableciendo

cuál de estas capsulas orgánicas influye favorablemente en la eficiencia global del proceso mediante la técnica de fotolisis de destello laser.

Finalmente se estudia el comportamiento como semiconductor de los nuevos materiales reticulares metal orgánico, donde la absorción de un fotón puede conducir a una transferencia electrónica. Esta transferencia electrónica con separación de cargas, hace que el material pueda simultáneamente aceptar o ceder electrones en función de las especies con las que se encuentre en contacto y de sus potenciales rédox respectivos.

## Abstract.

After the absorption of a photon with the adequate energy, a chromophore can generate a Singlet excited state. These states can relax over a different excited state with less energy. This is calling the first singlet excited state ( $S_1$ ).  $S_1$  can relax to a different state called triplet ( $T_0$ ). Both states ( $S_1$  and  $T_0$ ) can experiment a relaxation towards the initial state, by means of a radiative process or a non radiative process (fluorescence and phosphorescence). The excited states can undergo easily oxidation or reduction in presence of donors or acceptors compared to the fundamental state. The photoinduced electron transfer can be generated from both  $S_1$  or  $T_0$  states. This only can be achieved if the energy of  $S_1$  and  $T_0$  is higher that the corresponding energy of the resultant states. This photoinduced electron transfer process provides charge separation ( $S^{\bullet-}/D^{++}$  or  $S^{++}/A^{\bullet-}$ ). Since the early eighties, photoinduced electron transfer processes had been deeply studied. These studies had afforded some applications with industrial potential as photovoltaic cells, electroluminescence and photochromism.

Based on those principles, this PhD is devoted to the characterization and behavior study of the charge separation phenomena by means of photophysical techniques. In particular we will focus on laser flash photolysis. As it can been foreseen, chapters 3, 4 and 5 are devoted to the study of this phenomena in polymers derivated from fluorene, electron acceptors and electron donors. We will study this behavior in order to determine if these transitory spectras correspond or not to charge separation states. In a similar way the electrochromism of the copolymer PF<sub>4</sub>Ox will also be studied

Chapter 6 is devoted to the photoinduced electron transfer in solid materials with spheric morphology. These systems contain viologen and diphenyl anthracene as acceptor and donor. Being located in the pores of the material, diffusion of these compounds can be avoided providing a largest live time of the resultant radical ion (from the electron transfer). Thus, its potential can be determined and can be useful in the development of electroluminescent cells.

In chapter 7 photocatalytic hydrogen generation will be studied. This will be obtained by irradiation with visible light of the system  $[Ru(bpy)_3^{2+}]-MV^{++}$  in presence of cucurbit[n]urils. This study establishes which one of the possible capsules (depending on the size of cucurbit[n]uril) increases the global efficiency of the hydrogen generation by means of laser flash photolysis.

Finally, chapter 8, the semiconductor behavior of new metal organic frameworks is presented. In this case, the absorption of a photon can promote an electron transfer. This electron transfer (with charge separation) makes this material able to accept or donate electrons depending on the species in direct contact and their respective redox potentials.

## Resum en valencià.

Quan un cromòfor absorbeix un fotó que té l'energia correcta, aquest sistema pot generar estats excitats singlets ( $S_1$ ). Aquest estat pot relaxar-se en un altre estat excitat triplet ( $T_0$ ). Tots dos estats electrònics ( $S_1$  i  $T_0$ ) poden sofrir relaxacions a l'estat fonamental mitjançant un procés emissiu o no emissiu (fluorescència i fosforescència). Els estats excitats poden ser oxidats o reduïts en presència de compostos dadors (D) o acceptors (A)

La transferència electrònica fotoinduída pot originar-se tant des de l'estat electrònic excitat singlet  $S_1$ , com del triplet  $T_0$ , sempre que l'energia d'aquests siga superior a l'energia de les espècies resultants. Aquest procés de transferència electrònica fotoinduída, dóna lloc a un estat de separació de càrregues ( $S^{\cdot-}/D^{+}$  o  $S^{+}/A^{\cdot-}$ ). Des dels anys vuitanta, els processos de transferència electrònica fotoinduída han estat objecte d'un intens estudi, resultat del qual han sorgit algunes aplicacions d'interès comercial, mereixent un especial esment les cel·les fotovoltaïques, el fotocromisme i electroluminiscència.

Basant-nos en aquests principis, la present tesi doctoral persegueix la caracterització i la determinació del comportament d'estats de separació de càrrega, mitjançant l'ocupació de tècniques fotofísiques i especialment de centelleig làser. Com es pot veure, els capítols 3, 4 i 5, es centren en l'estudi d'aquests estats de separació de càrrega en copolímers derivats de fluoren i unitats dadores i acceptores d'electrons, per a la determinació dels estats transitoris generats per absorció d'un fotó, i per a determinar si aquests espectres transitoris corresponen o no a estats de separació de càrrega. També s'estudia el comportament electrocròmic del copolímer PF<sub>4</sub>Ox.

Al capítol 6 de la tesi s'estudia la transferència electrònica fotoinduída en materials sòlids amb morfologia de partícula esfèrica, que conté viológen i difenilantraceno com agents acceptors i dadors d'electrons, formant part de l'estructura o en l'interior dels porus, on la falta de difusió serveix per a perllongar notablement el temps de vida de ió radical resultant de la transferència electrònica i establir el seu potencial i utilitat en el desenvolupament en cel·les \*electroluminiscentes

El capítol 7 estudia la generació fotocatalítica d'hidrogen amb llum visible per irradiació de la parella  $[Ru(bpy)_3^{2+}]-MV^{+}$  en presència de cucurbit[n]urils, establint quines d'aquestes càpsules orgàniques influeixen favorablement en l'eficiència global del procés mitjançant la tècnica de \*fotòlisis de centelleig làser.

Finalment s'estudia el comportament com a semiconductors dels nous materials reticulars metall-orgànics, on l'absorció d'un fotó pot conduir a una transferència electrònica. Aquesta transferència electrònica amb separació de càrregues, fa que el material pugui simultàniament acceptar o cedir electrons en funció de les espècies amb les quals es trobi en contacte i dels seus potencials redox respectius.

# CAPÍTULO 1.

## INTRODUCCIÓN

<b>1.1.   FUNDAMENTOS FOTOFÍSICOS.</b>	
1.1.1. Procesos fotoelectrónicos.	18
<b>1.2. TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA.</b>	22
1.2.1. Viológenos.	22
1.2.2. Interacciones entre la pareja $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -MV.	25
1.2.3. Viológenos incorporados en mesoporosos.	26
1.2.4. Metil viológeno en esferas huecas.	28
1.2.5. Transferencia electrónica del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Generación de hidrógeno.	30
1.2.5.1. Complejos con cucurbit[n]uriles.	32
1.2.6. Sólidos reticulares metal-orgánico: MOFs.	35
1.2.6.1. Comportamiento de los MOFs ( MOF 5 y MOF UiO-66).	37
1.2.6.2. Otros MOFs: MIL 125(Ti)-NH <sub>2</sub> , AF282c y AF513.	43
1.2.7. Electroluminiscencia.	44
1.2.8. Polifluorenos.	46
1.2.9. Técnicas para identificar estados de separación de carga.	47
1.2.10. Cromismo.	47
<b>1.3. Referencias bibliográficas.</b>	50





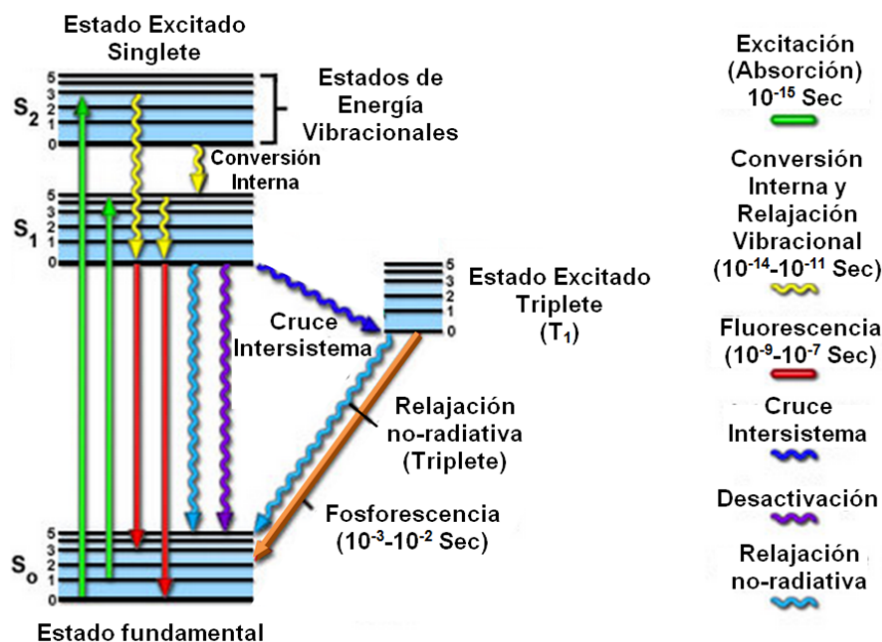
## 1.1. FUNDAMENTOS FOTOFÍSICOS.

---

### 1.1.1. Procesos fotoelectrónicos.

La absorción de un fotón de energía adecuada en un cromóforo puede dar lugar a la generación de estados excitados singletes, los cuales sufren una rápida relajación al primer estado excitado singlete ( $S_1$ ) a través de un proceso denominado conversión interna. Desde el primer estado excitado singlete, que típicamente tiene un tiempo de vida en el rango de nanosegundos (ns) se puede alcanzar el estado electrónico triplete ( $T_0$ ), proceso al cual se denomina cruzamiento intersistema. Debido a la diferente multiplicidad de spin, el tiempo de vida del estado excitado triplete es considerablemente más largo que el del singlete y típicamente se encuentra en la escala de tiempos de  $\mu$ s o más larga. Ambos estados electrónicos excitados,  $S_1$  y  $T_0$ , pueden sufrir relajación al estado fundamental mediante un proceso emisivo o no emisivo. En el caso de la transición  $S_0 \leftarrow S_1$  el fenómeno se denomina fluorescencia, que puede tener una eficiencia elevada llegando a ser próxima a la unidad en algunos casos, tales como el 9,10-difenil antraceno ( $\phi_f$  0.97 en acetonitrilo)<sup>1</sup>.

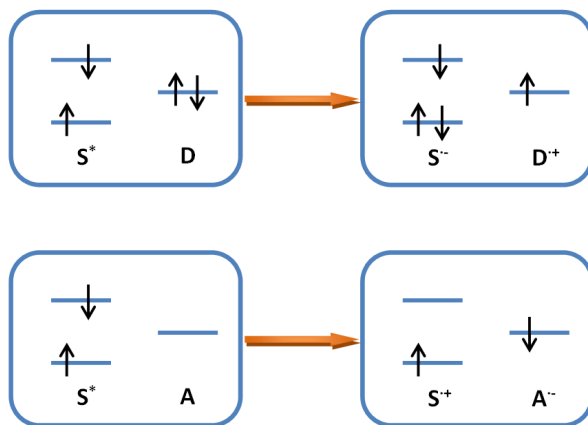
La eficiencia de la relajación emisiva  $S_0 \leftarrow T_1$  denominada fosforescencia es considerablemente menor y generalmente no se observa a temperatura ambiente. Sin embargo existen algunos ejemplos notables donde se observa una fosforescencia relativamente intensa a temperatura ambiente tal como en el caso del complejo metálico de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ , el cual por excitación en su máximo de absorción, emite fosforescencia, caracterizada por una banda de emisión con máximo a 600 nm con un rendimiento cuántico de 0.063 en agua como disolvente <sup>2</sup>. El esquema 1.1 denominado diagrama de Jablonski ilustra el tipo de procesos foto físicos que pueden tener lugar tras la absorción de un fotón <sup>1</sup>.



Esquema 1.1. Diagrama de Jablonski

Los estados excitados electrónicos son más susceptibles de sufrir oxidación o reducción en presencia de agentes dadores (D) o aceptores (A) que los estados fundamentales. El esquema 1.2 describe los procesos de transferencia monoeléctronica que pueden tener lugar promovidos por irradiación fotoquímica. Como puede verse en este esquema, durante el tiempo de vida del estado electrónico excitado, la vacante electrónica del HOMO de la especie excitada puede ser ocupada por un electrón proveniente del HOMO de la especie D siempre que se cumpla el requerimiento energético de que  $E_{\text{HOMO}(D)}$  sea mayor que  $E_{\text{HOMO}(S)}$ . Por otra parte, el electrón excitado en el orbital LUMO puede tener

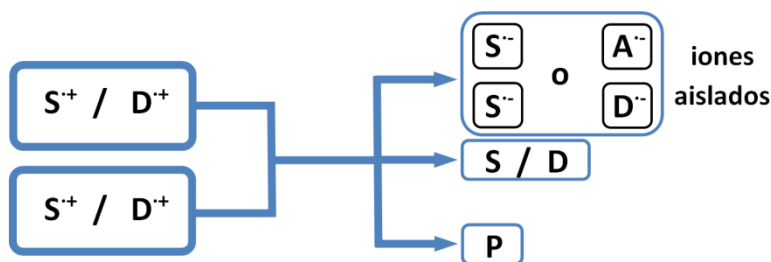
energía suficiente para migrar al orbital LUMO de una especie A, siempre que se cumplan igualmente los requerimientos de energía, es decir,  $E_{\text{LUMO(S)}} > E_{\text{LUMO(A)}}$ .



**Esquema 1.2.** Procesos de transferencia electrónica fotoinducida.

La transferencia electrónica fotoinducida puede originarse tanto desde el estado electrónico excitado singlete  $S_1$ , como del triplete  $T_0$ , siempre que la energía de estos sea superior a la energía de las especies resultantes. Por ello, la transferencia electrónica es más general a partir de los estados electrónicos excitados singlete que poseen una mayor energía, que desde los estados electrónicos triplete donde ya ha ocurrido una relajación por cruzamiento intersistema (ver esquema 1.1). Sin embargo, debido a los tiempos de vida más largos, los estados excitados triplete, aun teniendo menos energía presentan igualmente una probabilidad elevada de sufrir procesos de transferencia electrónica con respecto a los estados  $S_1$  correspondientes siempre que se cumpla las condiciones de energía.

El proceso de transferencia electrónica fotoinducida da lugar a un estado de separación de cargas ( $S^-/D^+$  o  $S^+/A^-$ ) que pueden tener un tiempo de vida significativamente mayor que el de los estados electrónicos excitados, debido a su naturaleza transitoria sufre relajación, volviendo a las especies iniciales en su estado fundamental o sufriendo una reacción química para dar lugar a los correspondientes productos. El esquema 1.3 resume el proceso de desaparición de los estados de separación de carga.



**Esquema 1.3.** Procesos de desaparición de los estados de separación de carga.

Los procesos de transferencia electrónica fotoinducida han sido objeto de un estudio intenso desde los años 80<sup>3</sup>. Algunos de ellos han ido encaminados a determinar la reactividad de los iones radicales generados en el proceso de transferencia electrónica. En estos estudios, se suele utilizar un agente que absorbe selectivamente la radiación luminosa en presencia de los sustratos objeto de estudio, denominándose a este agente fotosensibilizador.<sup>4-10</sup>

Los conocimientos sobre transferencia electrónica fotoinducida han originado algunas aplicaciones de interés comercial, entre las que caben mencionar celdas fotovoltaicas<sup>11,12</sup>, fotocromismo<sup>13,14</sup> y electroluminiscencia<sup>15-17</sup> entre otras.

## 1.2. TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA.

### 1.2.1. Viológenos.

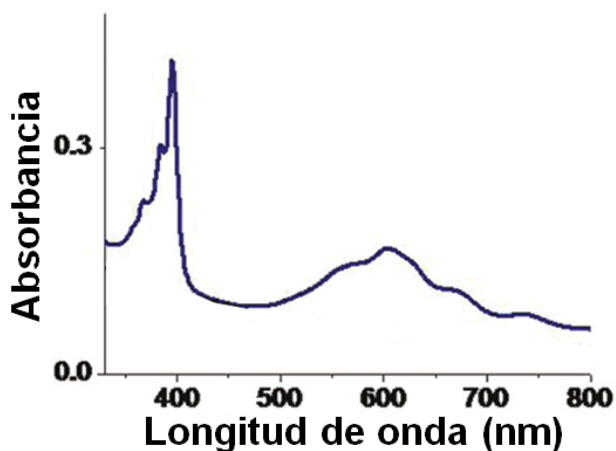
Uno de los tipos de compuestos que han sido comúnmente empleados en procesos de transferencia electrónica fotoinducida, como especie aceptor de electrones, son los denominados viológenos y particularmente el N,N'-dimetil viológeno ( $MV^{++}$ )<sup>18-23</sup>. En este tipo de compuestos con estructura de 4,4'-bipiridinio, la deficiencia electrónica del anillo de piridinio como consecuencia de la presencia de un nitrógeno positivo en el heterociclo determina que, este tipo de compuestos sean especies con bajo potencial de reducción y que tengan tendencia a aceptar electrones.<sup>18</sup> Además de los bajos potenciales de reducción, otras de las características de los viológenos que los hacen especialmente adecuados en procesos de transferencia electrónica fotoinducida son el hecho de que presenten absorción a longitudes de onda inferior a 300 nm, el que no posean fluorescencia y que la especie reducida resultante ( $MV^{+}$ ) presente un espectro de absorción

característico en el visible y un tiempo de vida largo. El esquema 1.4 resume las ventajas de los viológenos como agentes aceptores de electrones en procesos de transferencia electrónica fotoinducida.

1.  $E_{\text{red}}$  baja
2. Absorción < 300 nm
3. No fluorescencia
4.  $MV^{+•}$  característico y estable

**Esquema 1.4.** Características de los viológenos.

Así la falta de absorción de luz a longitudes de onda mayores de 300 nm, permiten la excitación selectiva del sustrato, siempre que esté presente una banda de absorción a longitudes de onda más mayores, algo que es bastante común, y que permite la excitación de un gran número de sustratos en presencia de viológeno. Por otra parte, la ausencia de fluorescencia a partir del metil viológeno, hace posible realizar estudios de inhibición de la fluorescencia en sustratos empleando viológenos, sin que estos interfieran en las medidas.

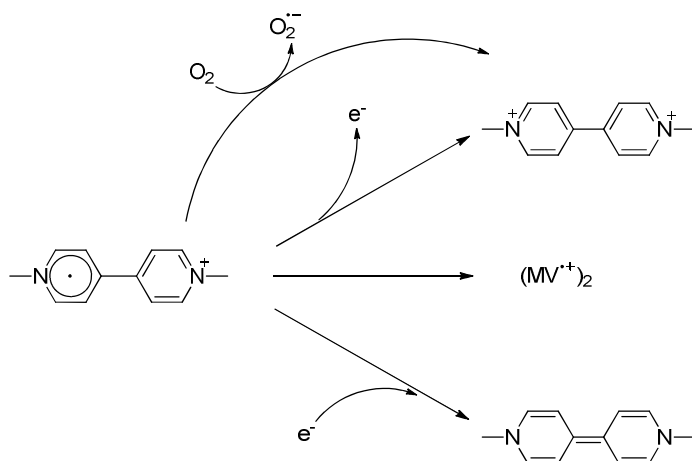


**Figura 1.1.** Espectro UV-Visible de  $MV^{+•}$  que es registrado en etanol.

La especie resultante en la reducción monoelectrónica de los viológenos es el catión radical correspondiente y que debido a su intensa absorción azul/violeta es el

responsable de que a esta familia se la denomine como viológenos. Este tipo de especies transitorias generalmente presentan en la zona ultravioleta-visible dos bandas de absorción. Una de ellas es más aguda e intensa y aparece generalmente entorno a 400 nm. La segunda es una banda mucho más ancha generalmente entre 450 y 750 nm de menor coeficiente de absorptividad molar y que presenta estructura fina. La figura 1.1 muestra el espectro de  $MV^{+\bullet}$  que es registrado en etanol y que es representativo el de muchos otros iones radicales de los viológenos. Un hecho digno de mención es que el bajo potencial de reducción de los viológenos y su tendencia a aceptar electrones se manifiesta en una elevada estabilidad de los iones radicales correspondientes. En ausencia de oxígeno y otras especiesceptoras de electrones los iones radicales de los viológenos pueden exhibir tiempos de vida muy elevados, llegando desde los  $\mu s$  hasta minutos, horas e incluso días.

Si la concentración de los iones radicales de los viológenos es suficientemente elevada, éstos pueden sufrir dimerización. Aunque la estructura de estos dímeros no ha sido elucidada debido a la dificultad en el aislamiento de los mismos. Existen evidencias espectroscópicas que demuestran este proceso de dimerización. En particular, el espectro de absorción UV-Visible de los dímeros de viológeno<sup>24,25</sup> presentan la banda en la zona del visible desplazada a hacia el azul y pierden la estructura vibracional de la misma. Por otra parte, estos iones radicales pueden sufrir una segunda reducción a mayores potenciales (típicamente  $E_{red} < -0.7$  V & NHE), dando lugar a una especie neutra paramagnética y que presenta una banda de absorción característica entorno a los 450 nm. El esquema 1.5, muestra alguno de los procesos que pueden conducir a la transformación de los iones radicales de los viológenos.

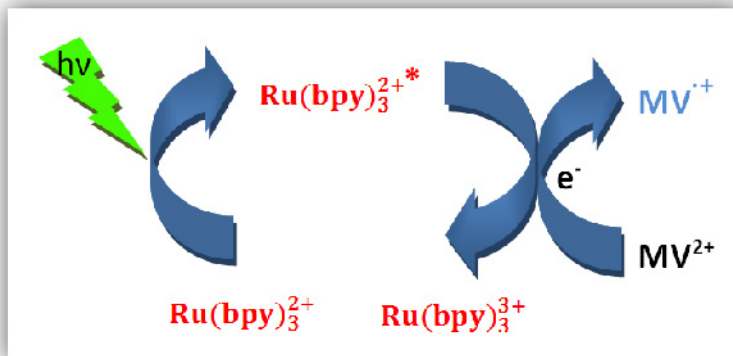


**Esquema 1.5.** Procesos que ocurren en el viológenos.

### 1.2.2. Interacciones entre la pareja $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -MV.

Al objeto de entender la influencia que el confinamiento, la inmovilización y otras propiedades del medio ejercen sobre los fenómenos de transferencia electrónica, han sido numerosos los estudios en los que se han empleado viológenos, y en particular  $\text{MV}^{++}$  soportado en matrices, sólidos inorgánicos, materiales poliméricos y sólidos híbridos orgánico-inorgánico<sup>26</sup>. En este tipo de estudios, el objetivo ha sido establecer la facilidad de generación y el tiempo de vida de los iones radicales bajo diferentes condiciones incluyendo compartimentalización y confinamiento<sup>26</sup>. En este tipo de estudios, además de la generación de los iones radicales por irradiación directa de los viológenos con luz UV, una metodología empleada abundantemente ha consistido en la utilización de un fotosensibilizador de transferencia electrónica. En este tipo de estudios una de la pareja preferida ha sido  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -MV. Entre los motivos que justifican esta combinación, se encuentra el hecho de que el rutenio tris bipyridilo presenta absorción a longitudes de onda largas ( $\lambda_{\text{máx}} = 460\text{nm}$ ), lo que asegura su excitación selectiva, el hecho de que el rutenio presente fosforescencia detectable a temperatura ambiente, permitiendo así estudios de inhibición por emisión y que el estado excitado triplete del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  interactúe con  $\text{MV}^{++}$  espontáneamente sin control cinético. Otra ventaja adicional, deriva del hecho de que la especie  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , resultante de la oxidación originada por el metil viológeno, presente un espectro ultravioleta con absorciones débiles que no enmascaran el espectro más intenso del ion radical  $\text{MV}^{++}$ .

El proceso de transferencia electrónica fotoinducido entre  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y MV ha sido estudiado exhaustivamente<sup>3</sup>. Se sabe que por excitación selectiva del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  con luz visible, este complejo alcanza su estado excitado triplete, que es generalmente considerado un estado de transferencia de carga intramolecular metal ligando, donde el ión  $\text{Ru}^{2+}$  trasfiere un electrón a las 2,2'-bipyridinas, que actúan como ligandos formando un estado de transferencia metal ligando. Este estado excitado triplete del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  tiene un tiempo de vida en disolución de acetonitrilo inferior a 1  $\mu\text{s}$ , sufriendo relajación por cruzamiento intersistema o fosforescencia. El  $\text{MV}^{++}$  intercepta el estado excitado triplete mediante control difusional, con una constante de inhibición que corresponde a la velocidad de difusión de las especies en el medio, produciéndose el proceso de transferencia electrónica.  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  y el ion radical  $\text{MV}^{++}$  pueden decaer por transferencia electrónica inversa, o pueden difundir alcanzando el estado de iones independientes que presentan un tiempo de vida considerablemente más largo. El esquema 1.6 resume el mecanismo general de transferencia electrónica entre  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y el  $\text{MV}^{++}$ .



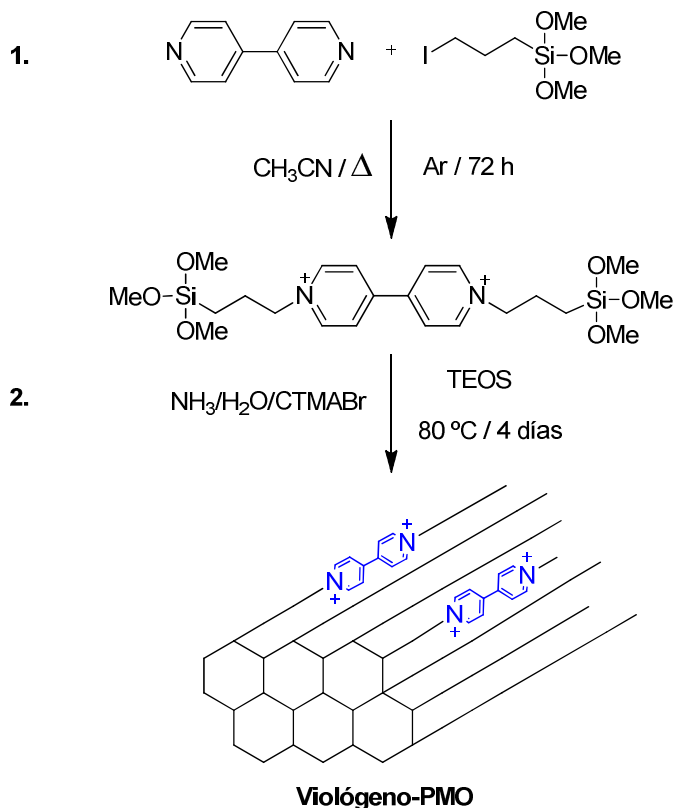
**Esquema 1.6.** Mecanismo general de transferencia electrónica entre  $\text{Ru(bpy)}_3^{2+}$  y el  $\text{MV}^{2+}$ .

La pareja  $\text{Ru(bpy)}_3^{2+}$ -MV y la transferencia electrónica fotoinducida entre ellos ha sido estudiada en multitud de sistemas y sólidos heterogéneos incluyendo zeolitas, arcillas etc, existiendo diversas revisiones al respecto. En general, estos estudios permiten establecer la eficiencia del proceso de transferencia electrónica fotoinducida, la difusión de las especies en el medio, los efectos de polaridad y la estabilización de las especies formadas en el proceso.

### 1.2.3. Viológenos incorporados en mesoporosos.

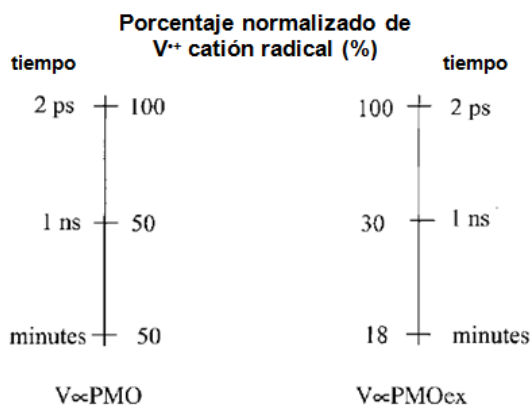
Una de las ventajas adicionales de los viológenos como aceptores de electrones, deriva de la posibilidad de sustituir uno o los dos metilos sobre el nitrógeno por otros grupos alquilo, que introduzcan una propiedad adicional y funcionalidad en esta especie. Así de particular relevancia, la presente tesis consiste en la preparación de materiales híbridos periódicos mesoporosos organosilíceos (PMOs de sus siglas en inglés). En uno de estos estudios la 4,4-bipiridina fue funcionalizada con grupos propiltrimetoxisilanos, que fueron empleados como precursores de silicio juntamente con tetrametoxisilano en la preparación de estos materiales PMO. El esquema 1.7 <sup>26</sup> ilustra el procedimiento sintético empleado en la preparación de estos viológenos sililados, y como a partir de él se puede obtener un PMO conteniendo unidades de viológeno incorporadas en las paredes del material.





**Esquema 1.7.** Síntesis empleada en la preparación de los viológenos siliados.

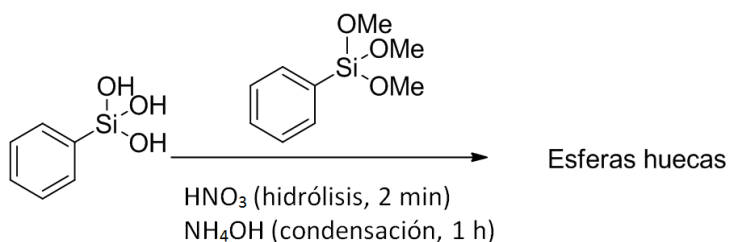
Estudios fotofísicos de estos materiales y su comparación con materiales análogos, donde la inmovilización en el interior de los poros es menor, han permitido concluir; que la falta de difusión sirve para prolongar notablemente el tiempo de vida del ión radical resultante de la transferencia electrónica. El esquema 1.8 resume el comportamiento fotofísico de uno de estos materiales mesoporosos periódicos, conteniendo unidades de viológeno anclados covalentemente en las paredes de la sílice, y muestra como un porcentaje de este tipo de especies puede sobrevivir tiempos considerablemente largos tras su generación, particularmente, cuando el espacio interior de los mesoporos está ocupado completamente por el agente director de estructura, empleado en la preparación del material y que protege la especie ión radical frente a su desaparición<sup>26</sup>.



**Esquema 1.8.** Representación esquemática del porcentaje del residual V<sup>•+</sup> en diferentes escalas de tiempo.

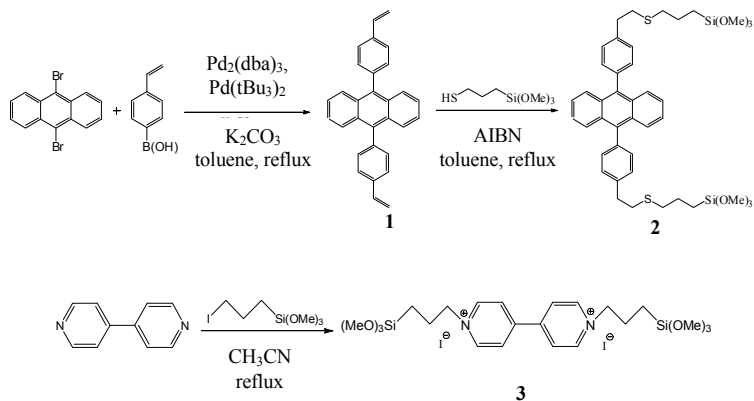
#### 1.2.4. Metil viológeno en esferas huecas.

Continuando con esos estudios sobre la generación del catión radical de metil viológeno por transferencia electrónica fotoinducida en diferentes medios, sería de interés, determinar cuál es el comportamiento de este tipo de especies incorporadas en la matriz de materiales organosilíceos constituidos por partículas con morfología definida <sup>26</sup> y con distribución de partícula alrededor de un valor promedio con una baja dispersidad. En este contexto, una de las mayores limitaciones para la aplicación de materiales particulados en dispositivos optoelectrónicos, es la dificultad de formar películas uniformes de estos materiales<sup>27</sup>. Por ello, al objeto de poder preparar películas uniformes sobre electrodos conductores sería de interés obtener esferas submicrométricas de materiales organosilíceos, conteniendo componentes fotoactivos, entre los que podría encontrarse derivados del viológeno.

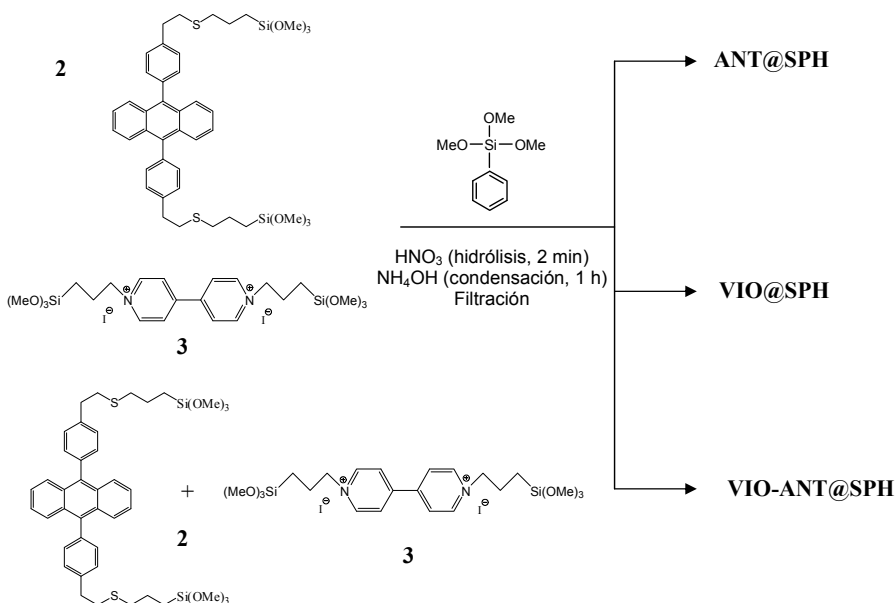


**Esquema 1.9.** Mecanismo de formación de esferas huecas de tamaño subnanométrico.

Recientemente Jeon <sup>28-30</sup> ha descrito: que la hidrólisis en medio ácido de feniltrimetoxisilano durante unos segundos seguida de condensación del fenil silanol resultante, da lugar a la formación de esferas huecas de tamaño uniforme submicrométrico conteniendo grupos fenilsilanos. El esquema 1.10 resume la preparación de este tipo de materiales <sup>28</sup>. Teniendo en cuenta los precedentes de la preparación de organosílices estructuradas <sup>31</sup>, es de esperar que un tratamiento similar al descrito con feniltrimetoxisilano en presencia de precursores disilanos de viológenos, tal como el que se presenta en el esquema 1.7 da lugar a la co-condensación aleatoria de ambos compuestos de silíceo viniendo a resultar esferas huecas tal como ocurre cuando se emplea únicamente feniltrimetoxisilano pero conteniendo anclado covalentemente en la estructura unidades de viológeno. Este tipo de materiales podrían servir para determinar tiempos de vida y comportamiento de procesos de transferencia electrónica fotoinducida en esferas de tamaño micrométrico. Si la especie fotoexcitada actúa como dador de electrones, se produciría la generación de pares iónicos en la capa silíceo de la esfera. Por el interés de estas esferas en aplicaciones para dispositivos electroluminiscentes, y considerando que los derivados de 9,10-difenilantraceno se encuentran entre los compuestos orgánicos que exhiben este tipo de fenómeno electroóptico, sería de interés que estas esferas incorporasen como especie dadora de electrones derivados del 9,10-difenilantraceno. En este sentido, nuestro grupo ha descrito la preparación y actividad electroluminiscente de sílices periódicas mesoporosas, conteniendo unidades de 9,10-difenilantraceno, donde la síntesis del precursor disilano requerido se ha llevado a cabo por adición clic tiol eno, a partir de derivados diestirilos del antraceno. Los esquemas 1.10 y 1.11 muestran como se han realizado. Microscopía de barrido electrónico (SEM) de estas muestras de sílices mesoporosas estructuradas conteniendo difenilantraceno indican que, el material sólido está formado por partículas de tamaño nanométrico, las cuales se aglomeran de forma aleatoria para dar partículas de mayor tamaño de tamaño micrométrico, con las que ha sido difícil formar películas uniformes sobre electrodos conductores <sup>27,32</sup>. En la presente tesis doctoral, uno de los objetivos propuestos ha sido la preparación de esferas huecas siguiendo el procedimiento descrito por Jeon, pero conteniendo unidades de viológeno y difenilantraceno, así como los correspondientes materiales control, a fin de demostrar su síntesis y determinar cuáles son las propiedades de las mismas con respecto a la transferencia electrónica y a la posibilidad de construir dispositivos electroluminiscentes.



**Esquema 1.10.** Ruta sintética empleada en la obtención de precursores disilanos del antraceno y del viológeno.

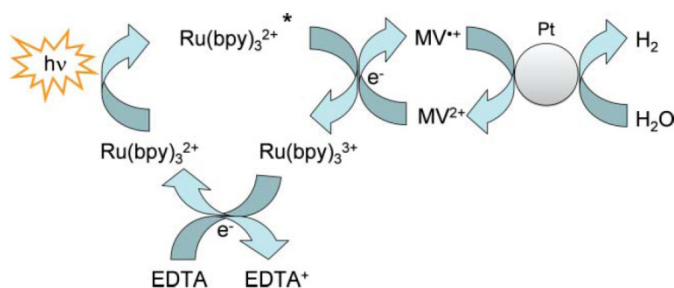


**Esquema 1.11.** Ruta sintética empleada en la obtención de esferas organosilíceas fotoactivas.

### 1.2.5. Transferencia electrónica del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Generación de hidrógeno.

Con relación al comportamiento de los viológenos y sus cationes radicales, formados por transferencia electrónica fotoinducida de rutenio tris bipiridilo triplete, se ha

descrito, que disoluciones acuosas de este par dador aceptor en presencia de agentes sacrificiales dadores de electrones y nanopartículas de platino, generan hidrógeno de forma fotocatalítica. En este sistema, la separación de carga fotoinducida produce una “transferencia vectorial” de electrones desde la amina sacrificial hasta el agua, dando lugar a subproductos indeterminados de la amina e hidrógeno. Las etapas concretas de este proceso fotocatalítico incluyen la separación de cargas fotoinducidas, tal y como se ha comentado anteriormente, acompañada de transferencia de un electrón desde la amina sacrificial al  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]$  para reformar el complejo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$  con el estado de oxidación del metal inicial así como una transferencia del  $\text{MV}^{++}$  a la nanopartícula de platino que actúa como depósito de electrones y centro catalítico en la evolución de hidrógeno gas a partir del agua. El esquema 1.12 ilustra el proceso completo de generación fotocatalítica de hidrógeno a partir del agua.

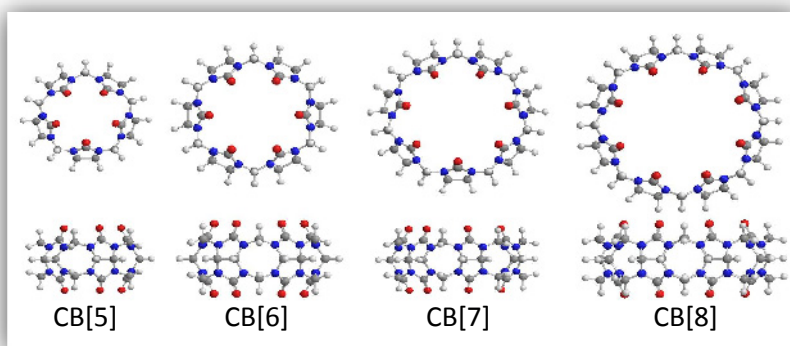


**Esquema 1.12.** Mecanismo de operación del sistema fotocatalítico de generación de hidrógeno basado en  $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}-\text{MV}^{2+})$  usando ácido etilendiaminotetracético (EDTA) como agente sacrificial dador de electrones y nanopartículas de platino como catalizador.

Teniendo en cuenta el interés extraordinario que supone la obtención de hidrógeno a partir del agua mediante el empleo de luz visible y especialmente luz solar<sup>33-37</sup>, es de interés el mejorar la eficiencia cuántica de estos procesos. En este sentido, una posibilidad podría ser llevar a cabo este proceso fotoquímico en presencia de agentes que influyan en la estabilidad y eficiencia de formación del  $\text{MV}^{++}$ , así otro de los objetivos de la presente tesis doctoral va a consistir en estudiar la generación fotocatalítica de hidrógeno con luz visible por irradiación de la pareja  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]-\text{MV}^{++}$  en presencia de cucurbit[n]uriles al objeto de establecer, si la presencia de estas cápsulas orgánicas influye favorablemente en la eficiencia global del proceso.

### 1.2.5.1. Complejos con cucurbit[n]uriles

Esta posibilidad deriva de trabajos recientes, que han establecido que el metil viológeno forma complejos con estequiometría 1:1 y 1:2 con el cucurbit[n]uril 7 y cucurbit[n]uril 8, respectivamente <sup>38,39</sup>. Los cucurbit[n]uriles son compuestos orgánicos cíclicos derivados del glicoluril, unidos por puentes metileno formando moléculas cíclicas con forma de calabaza que están huecas en su interior. El diámetro interno de los cucurbit[n]uril es ligeramente superior al de los portales, a través de los cuales se accede y que están franqueados por grupos carbonilo. La figura 1.2 muestra la estructura de los cucurbit[n]uriles. Dependiendo del número de unidades de glicoluril, varían las dimensiones de cápsula orgánica. La tabla 1.1 resume los parámetros dimensionales de los cucurbit[n]uriles .

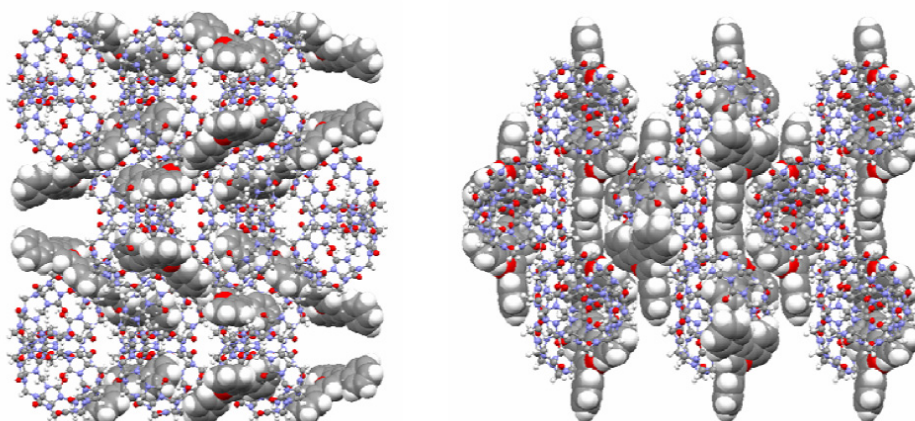


**Figura 1.2.** Estructura de los cucurbit[uriles

**Tabla 1.1. Parámetros dimensionales de los diferentes CBs**

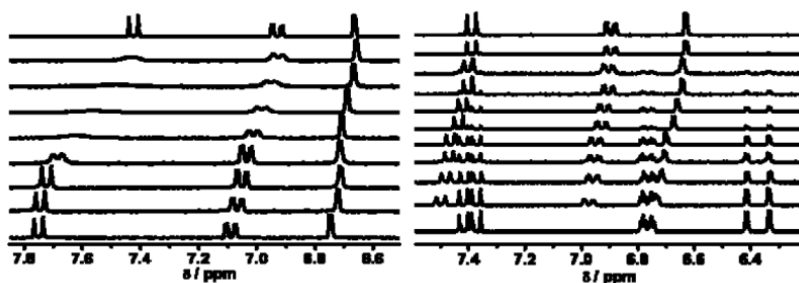
	CB[5]	CB[6]	CB[7]	CB[8]
Diámetro portal /Å	2.4	3.9	5.4	6.9
Diámetro cavidad /Å	4.4	5.8	7.3	8.8
Diámetro exterior /Å	13.1	14.4	16.0	17.5
Volumen interno /Å <sup>3</sup>	82	164	279	479

La posibilidad de acceder al interior de los cucurbit[n]uriles da lugar a una química supramolecular, similar a la que se ha descrito para las ciclodextrinas <sup>40,41</sup>, donde una molécula orgánica se encuentra alojada en el interior de los cucurbit[n]uriles. La formación de estos complejos de inclusión se ha demostrado por cristalografía de rayos X de monocristal de compuestos supramoleculares basados en cucurbit[n]uril, así como mediante técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear, de masas y absorción ultravioleta-visible. La figura 1.3 muestra unos modelos moleculares obtenidos por difracción de rayos X para el complejo de inclusión del 2,4,6 trifenilpirilio con los CBs 7 y 8.



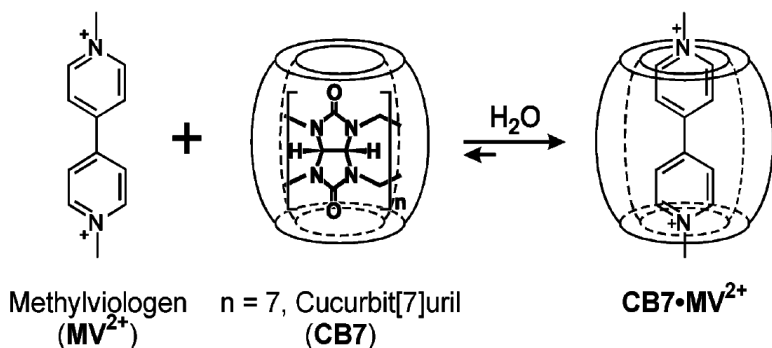
**Figura 1.3.** Estructura cristalina del complejo hospedador-huésped formado por el catión 2,4,6-trifenilpirilio ( $TP^+$ ) incluido en la cavidad de CB[7] resuelta mediante Difracción de Rayos X de monocristal.

Debido a la presencia de los grupos carbonilos que ejercen una fuerte anisotropía en RMN, la inclusión de una molécula orgánica en el interior del cucurbit[n]uril da lugar a variaciones notables en los valores de los  $\delta$  en espectroscopia de RMN- $^1H$ . En general, los protones acomodados en el interior de los cucurbit[n]uriles se desplazan a campos altos, mientras aquellos protones localizados en la vecindad de los grupos carbonilos sufren desapantallamiento. La figura 1.3 muestra un ejemplo de los cambios observados en el espectro de RMN  $^1H$  de la molécula huésped al ir añadiendo cantidades crecientes de cucurbit[n]uril 7 y 8.



**Figura 1.4.** Ejemplo de los cambios observados en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la molécula huésped al ir añadiendo cantidades crecientes de cucurbit[n]uril 7 (izquierda) y 8 (derecha).

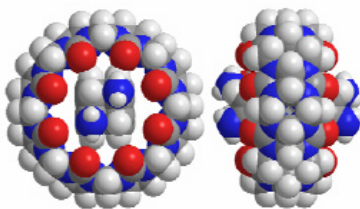
Por otra parte, la espectrometría de masas constituye una herramienta muy simple para establecer la formación de este tipo de complejos, al detectar picos iónicos correspondientes a la suma de las masas de los cucurbit[n]uriles y del huésped. Igualmente otras técnicas espectroscópicas, y en particular absorción UV-Visible y fluorescencia pueden igualmente proporcionar información sobre la aparición de estos complejos, como consecuencia de los cambios de polaridad que experimenta la molécula orgánica al formar este tipo de complejos. En relación con la presente tesis doctoral, Kaifer y colaboradores<sup>39</sup> describieron la formación de un complejo de inclusión extraordinariamente estable entre el metil viológeno y el cucurbit[n]uril 7, con una constante de formación en el rango de  $10^6$  M. Esta elevada constante, surge de la estabilización que se consigue debido a la interacción favorable entre las cargas positivas del viológeno, localizadas principalmente en los átomos de nitrógeno de los heterociclos, y los oxígenos de los grupos carbonilo en los portales. La figura 1.4 muestra un modelo molecular para el complejo de inclusión MV@CB[7].



**Figura 1.5.** Muestra un modelo molecular para el complejo de inclusión MV@CB[7].



Debido a las mayores dimensiones internas, el CB[8] posee una menor constante de complejación para este tipo de molécula huésped, lo que refleja una menor estabilidad relativa. Sin embargo, si el metil viológeno se reduce a su correspondiente catión radical  $MV^{+•}$  y debido al mayor tamaño de la cavidad y la tendencia de este ión radical a sufrir procesos de polimerización, el CB[8] es capaz de acomodar al dímero correspondiente, lo cual se refleja por los cambios en los espectros de absorción ultravioleta visible. La figura 1.6 muestra un modelo molecular correspondiente a la asociación dimérica de  $MV^{+•}$  en el interior del CB[8].



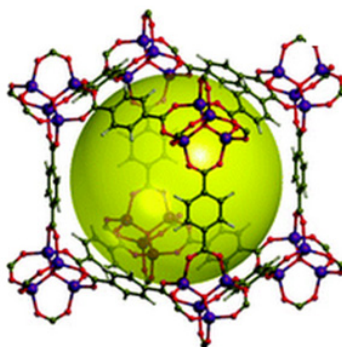
**Figura 1.6.** Modelo molecular correspondiente a la asociación dimérica de  $MV^{+•}$  en el interior del CB[8].

En vista de estos antecedentes que demuestran la formación de complejos de inclusión entre  $MV^{+•}$  y su ión radical con los CB[7 y 8], y de fenómenos de transferencia electrónica que tienen lugar en la generación fotocatalítica de hidrógeno mediante la irradiación del par  $[Ru(bpy)_3^{2+}]-MV^{+•}$ , es de esperar que la presencia de cucurbit[n]uril influya en la eficiencia de este proceso fotocatalítico, bien aumentando los tiempos de vida del estado de separación de cargas, bien favoreciendo la separación de cargas o alterando la interacción del catión radical  $MV^{+•}$  con las nanopartículas de platino<sup>35</sup>. Por todo esto uno de los capítulos de la presente tesis doctoral está dirigido al estudio de este sistema, incluyendo así mismo el CB[6] que es el otro de los congéneres, igualmente disponible comercialmente y del cual se sabe que no forma complejos ni con  $MV^{2+}$  ni con su catión radical correspondiente.

### 1.2.6. Sólidos reticulares metal-orgánico: MOFs.

Continuando con el empleo de metil viológeno a fin de poner de manifiesto procesos fotoquímicos que impliquen separación de cargas, otro de los capítulos de la presente tesis doctoral va encaminado al estudio del comportamiento fotoquímico de un sólido microporoso formado por un metal de coordinación polimérico que ha sido recientemente descrito en la literatura<sup>19</sup>. En concreto el material objeto de estudio será el

denominado MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, donde las siglas MIL corresponden a un acrónimo *Matériaux de l'Institut Lavoisier*. El material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub><sup>42,43</sup> corresponde a un caso particular de un tipo de sólido cristalino mesoporoso, denominados materiales reticulares metal orgánico o más generalmente conocidos "MOFs" de sus siglas en inglés (metal organic frameworks). En este tipo de sólidos, las celdas cristalinas están formados por nodos, que contienen un ión de un metal de transición o agregados de unos cuantos iones metálicos, los cuales se encuentran coordinados con unidades orgánicas rígidas, que actúan como ligandos bi o multipodales. La geometría molecular de estos MOFs se desarrolla como consecuencia de la direccionalidad de los puntos de unión de los ligandos orgánicos, y la direccionalidad alrededor de los nodos metálicos. La figura 1.7 muestra una modelo idealizado de un tipo general de MOF constituido por un ligando bipodal y un agregado metálico con coordinación octaédrica.

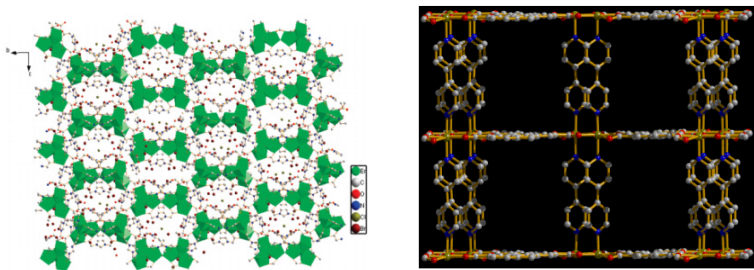


**Figura 1.7.** Estructura del MOF 5.

En la mayoría de los casos, los ligandos orgánicos empleados han sido dicarboxilatos o tricarboxilatos de compuestos aromáticos, tales como el teleftalato o los carboxilatos derivados del ácido 1,3,5-benceno tricarboxílico. Además de policarboxilatos aromáticos, otro tipo de ligandos empleado habitualmente, son los que poseen átomos de nitrógeno heterocíclicos como centros de coordinación con el ión metálico. La figura 1.8 muestra ejemplos ilustrativos de este tipo de ligandos orgánicos.

Por lo que respecta a los nodos metálicos, además de iones tales como Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> y otros iones metálicos,<sup>44-49</sup> se han descrito agregados y unidades estructurales metálicas tales como Zn<sub>4</sub>O, Zr<sub>6</sub>O.... La figura 1.8 incluye también algunos de los agregados metálicos que actúan como unidades constitutivas de MOF. Así uno de los primeros MOF

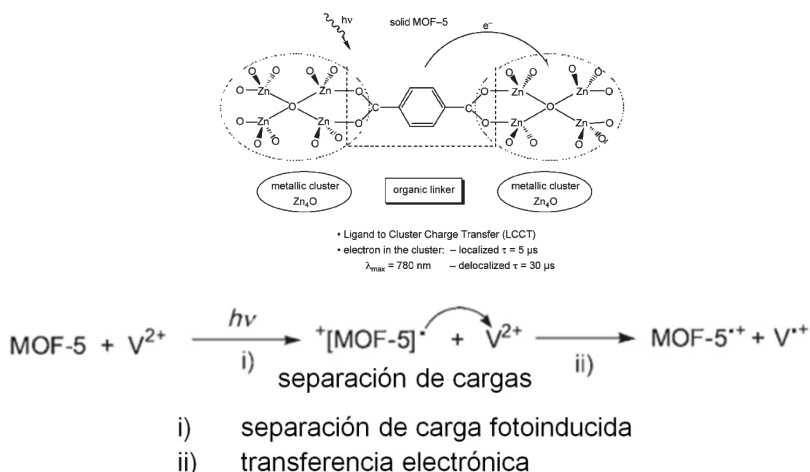
descritos (MOF 5) contiene unidades Zn (IV) donde un átomo de oxígeno central se encuentra rodeado tetraédricamente por 4 iones  $\text{Zn}^{2+}$ , los cuales además se coordinan con grupos de forma bidentada con grupos carboxilato de lo tereftalatos, que actúan como ligandos. En otro caso que aparece en el material HQS o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (BTC: 1,3,5-benceno tricarboxilato) existe una unidad de dos átomos de cobre en cada nodo, con una geometría que recuerda la rueda de los patines acuáticos, y que suele denominarse como “padel Wheel”.



**Figura 1.8.** Algunos de los agregados metálicos que actúan como unidades constitutivas de MOF. El de la izquierda es MOF-1 con Er y el de la derecha contiene Fe(II).

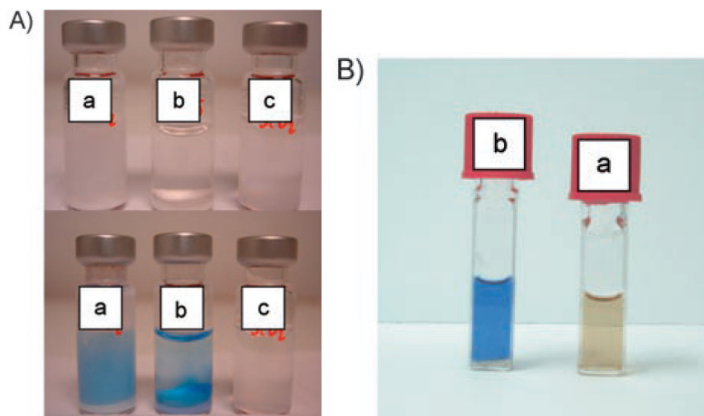
#### 1.2.6.1. Comportamiento de los MOFs (MOF 5 y MOF UiO-66).

La estructura de los MOF es cristalina y define espacios interiores vacíos que son accesibles desde el exterior y que se denominan poros. Debido a su estructura los MOF se encuentran entre los materiales porosos que poseen una mayor área superficial específica (en algunos casos superiores a  $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y mayor volumen de poro (superior a  $1 \text{ mL/g}$ ). Por ello los MOFs han sido empleados como adsorbentes y en procesos que implican separación de gases<sup>50-52</sup> y moléculas en fase líquida. Más relacionado con la presente tesis está el comportamiento de estos MOFs como semiconductor. Nuestro grupo fue el primero en describir que tiene un comportamiento como semiconductor y al ser irradiado con luz UV conduce a un estado de separación de cargas que puede ser adecuado para promover reacciones fotocatalíticas. Así cuando se irradia el MOF-5 cuya estructura está formada por nodos de  $\text{Zn}_4\text{O}$  conectados por tereftalatos, en una suspensión que contiene bien metil viológeno (aceptor de electrones) o bien N,N,N',N'-p-fenilendiamina (dador de electrones) se observa la generación de los iones radicales correspondientes<sup>19</sup>. El esquema 1.13 indica cómo la absorción de luz por parte del ligando en MOF-5 conduce a un estado de separación de cargas, que sirve tanto para reducir el metil viológeno como para oxidar fenilendiamina.



**Esquema 1.13.** Fenómeno de estado de separación de cargas cuando se irradia un MOF-5 y su posterior reducción del  $\text{MV}^{2+}$ .

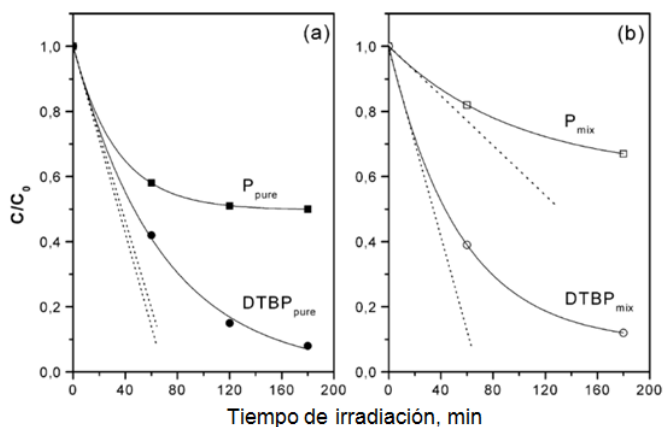
Ambos cationes radicales derivados del viológeno o de la fenilendiamina son intensamente coloreados y poseen espectros UV-Visible característicos, lo que unido a su elevado tiempo de vida, permite la caracterización de estas especies mediante espectroscopia de absorción UV-Visible en disoluciones en ausencia de oxígeno. La figura 1.9 muestra fotografías que ilustran los cambios de color observados para la irradiación del MOF-5 en presencia de viológeno o fenilendiamina, y como esos cambios de color son similares a los que se producen en la radiación de un semiconductor convencional tal como el  $\text{TiO}_2$  y diferente de lo que se observa en la irradiación de un sólido aislante como la sílice.



**Figura 1.9.** Fotografías que ilustran los cambios de color observados para la irradiación del MOF-5 (a),  $\text{TiO}_2$  (b) y  $\text{SiO}_2$  (c) en presencia de viológeno (izquierda) o fenilendiamina (derecha).

Este comportamiento del MOF-5 como semiconductor, permite la aplicación de este material como fotocatalizador, además de cómo componente activo en celdas fotovoltaicas y en dispositivos electroluminiscentes.

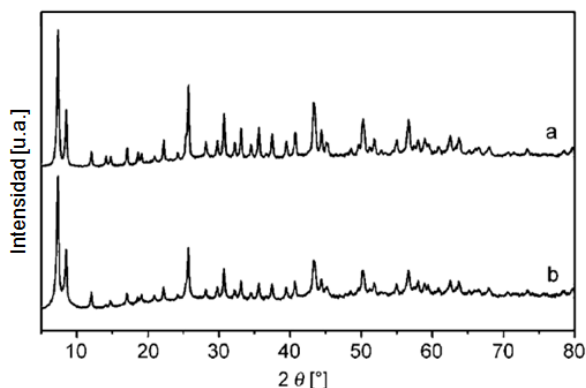
Así se ha descrito que la irradiación de MOF-5 en condiciones aeróbicas producen la degradación de fenoles. Más aún, la existencia de microporosidad en MOF-5 y la diferente distribución de los centros fotocatalíticamente activos entre la superficie exterior e interior del MOF-5, permite la observación de selectividad de forma en la fotocatálisis. El fenómeno de la selectividad de forma, consiste en la observación de comportamientos diferentes en sustrato de diferente tamaño, como consecuencia de la accesibilidad al interior de los microporos, en aquellos casos en los que la dimensión de la molécula es inferior al diámetro de los canales de la estructura cristalina. Por tanto, mientras que semiconductores no porosos tales como el  $\text{TiO}_2$ , no discrimina entre sustratos con diferente tamaño molecular, en el caso de los MOFs, es posible observar actividad fotocatalítica diferente en función de las dimensiones moleculares. En particular hemos descrito que, mientras el  $\text{TiO}_2$  degrada a similar velocidad el fenol y el 2,4-diterbutil fenol, en el caso de emplear MOF-5 como semiconductor, la absorción de fenol en el interior de los canales en contraste con la no absorción del 2,6-diterbutil fenol, conduce a la protección de la molécula alojada en el interior de los espacios intracristalinos frente al 2,4-diterbutil fenol que al no ser absorbido sufre una degradación más rápida, debido a la actividad fotocatalítica de la superficie externa. La figura 1.9 muestra el perfil temporal de la desaparición del 2,6-diterbutil fenol (DTBP) y del fenol en diferentes condiciones de irradiación.



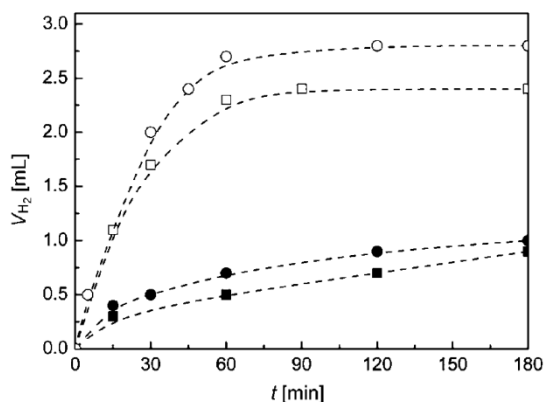
**Figura 1.10.** Perfiles temporales de la desaparición del 2,6-diterbutil fenol (DTBP) y del fenol en diferentes condiciones de irradiación.

Además de usar la fotocatalisis para la degradación de contaminantes en agua, ésta puede servir también para transformar la energía luminosa en energía química mediante la obtención de compuestos que puedan ser empleados como combustibles. En este sentido una reacción que está atrayendo gran interés recientemente, es la ruptura fotocatalítica del agua en presencia de agentes sacrificiales dadores de electrones para la generación de hidrógeno. En este caso, se ha descrito que el MOF constituido por clusters de Zr y tereftalato, y cuya estructura corresponde a MOF UiO-66<sup>53</sup>, genera hidrógeno por absorción de luz. La generación de hidrógeno se favorece si el material se emplea juntamente con nanopartículas de platino que facilitan la evolución de gases.

La versatilidad de los MOFs se pone de manifiesto al considerar que la misma estructura UiO-66, se puede conseguir empleando como ligando orgánico no el ácido tereftálico, sino el aminotereftalato, sin que el reemplazo en la síntesis del MOF UiO-66 del ácido tereftálico por el ácido amino tereftálico, conduzca a cambio alguno en el modelo de difracción del material (figura 1.11). Sin embargo, la introducción del grupo amino en la banda de absorción en el visible, permite una mayor absorción de fotones y por lo tanto un aumento en la eficiencia del tratamiento fotocatalítico para la generación de hidrógeno. La figura 1.12 muestra el perfil temporal de evolución de hidrógeno para el MOF UiO-66<sup>54</sup> y el MOF UiO-66(NH<sub>2</sub>)<sup>53</sup> donde se ha reemplazado el ácido tereftálico por el amino tereftálico como ligando orgánico.

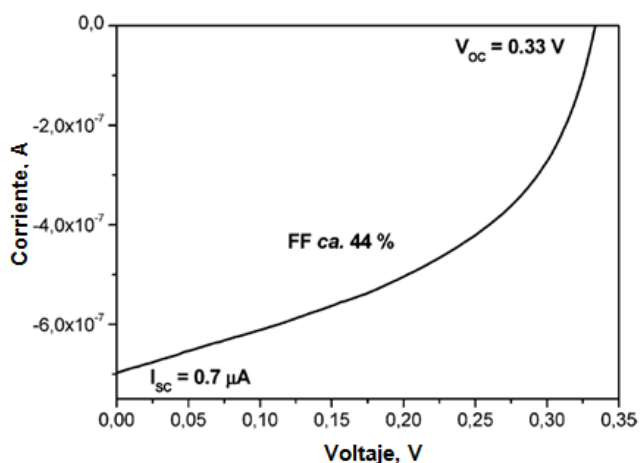


**Figura 1.11.** Difracción de rayos X de los MOFs UiO-66 (a) y UiO-66(NH<sub>2</sub>) (b).



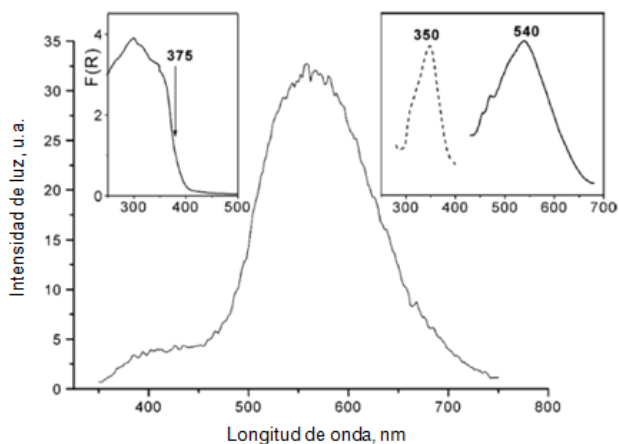
**Figura 1.12.** Perfil temporal de evolución de hidrógeno ( $V_{H_2}$ ) para el MOF UiO-66 (■), MOF UiO-66/Pt (□), el MOF UiO-66(NH<sub>2</sub>) (●) y MOF UiO-66(NH<sub>2</sub>)/Pt (○).

Por otro lado, además de su uso MOF UiO-66 como fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos no deseados en disoluciones acuosas, el comportamiento de los MOFs como semiconductores ha servido para el desarrollo de celdas fotovoltaicas cuya capa activa está constituida por MOF. Aunque el campo de celdas fotovoltaicas basadas en MOFs es muy reciente, y el número de ejemplos es todavía muy limitado, la versatilidad de los MOFs en esta aplicación, se vuelve a poner de manifiesto cuando se considera que MOFs sin actividad fotovoltaica tal como el Al(OH)(BDC) (BDC: benceno dicarboxilato) el cual no tiene actividad fotovoltaica, muestra cierta respuesta fotovoltaica cuando se le incorpora en los espacios intercristalinos p-dimetoxibenceno, el cual actúa como dador de electrones, favoreciendo la separación de cargas. La figura 1.14 muestra un esquema de este tipo de celdas además de la respuesta I-V de un dispositivo de este tipo preparado con MOF.



**Figura 1.13.** Esquema de celdas fotovoltaicas además de la respuesta I-V de un dispositivo de este tipo preparado con MOF.

También se ha descrito que los MOFs pueden emitir luz cuando una capa delgada de estos materiales se somete a un voltaje de corriente, bien alterna (electroluminiscencia) o continua (“fósforos”) <sup>55</sup>. La figura 1.14 muestra la respuesta como fósforo del MOF-5 y así como el espectro de la luz emitida.

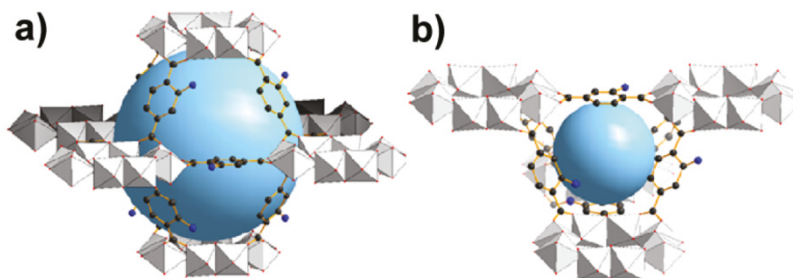


**Figura 1.14.** Espectro de emisión del MOF-5 con un cuadro de corriente continua de 60 V y una frecuencia de 180 Hz. Recuadro de la izquierda es el espectro de reflectancia difusa UV-Vis del MOF-5. El recuadro de la derecha muestra el espectro de emisión y de excitación.



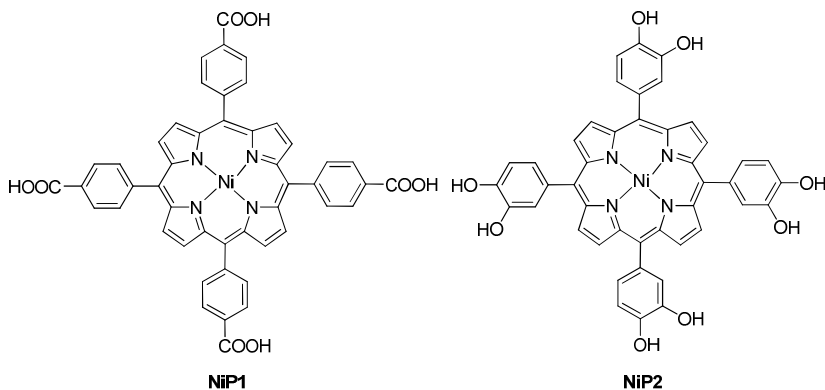
### 1.2.6.2. Otros MOFs: MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, AF282c y AF513.

En la presente tesis doctoral y continuando con el estudio de procesos de separación de carga y en el empleo de viológenos para favorecer estos procesos y poner de manifiesto la fotogeneración de electrones con elevado potencial de reducción, se ha llevado a cabo la caracterización fotofísica mediante espectroscopia de fluorescencia y mediante la técnica de destello láser, de una serie de nuevos materiales metal-orgánicos reticulares que han sido preparados en el Instituto Lavoisier de Francia. El primero de ellos conocido como MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub><sup>56</sup>, está constituido por una secuencia de 8 átomos de titanio enlazados por puentes de oxígeno, definiendo un ciclo de un tamaño entorno a 5-7 Å nanómetros que constituyen las aberturas de los poros. Estas unidades de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2-\text{NH}_2]_6$ , se encuentran interconectadas por el ligando orgánico, que es este caso el BDC-NH<sub>2</sub>. La figura 1.15 ilustra la estructura de este material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub><sup>57</sup>.



**Figura 1.15.** Estructura del MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>.

Los otros dos materiales tienen como unidades nodales átomos de Fe(III), los cuales unen con una geometría octaédrica alrededor de los nodos unidades de níquel-porfirina. La diferencia entre estos dos MOFs de nueva estructura, denominados AF513 y A282C, reside en los sustituyentes de las unidades de níquel porfirina que se ligan a los iones Fe (III), y que en el caso AF513 se trata de grupos carboxilato en posición para de los anillos de fenil meso con respecto al macrociclo porfirínico, mientras en el caso AF282c estos sustituyentes consisten en dos grupos hidroxilo en posiciones de estos anillos. La figura 1.16 muestra la estructura de las porfirinas-níquel que actúan como ligandos orgánicos en estos materiales.



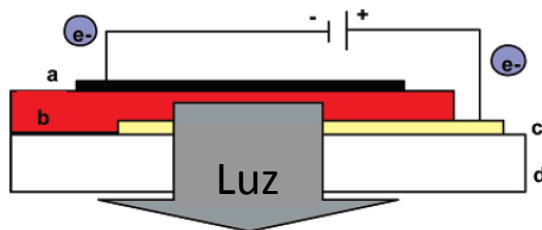
**Figura 1.16.** Estructuras moleculares de las porfirinas-niquel que actúan como ligandos orgánicos en los materiales AF282c y Af523 así como una representación de la red cristalina de estos dos MOFs.

El objetivo del capítulo correspondiente de la tesis es demostrar el comportamiento de estos tres nuevos materiales como semiconductores, detectando la existencia de estados de separación de carga. A este último fin, además del empleo de técnicas de destello láser, se llevará a cabo la irradiación de suspensiones de estos materiales en disoluciones acuosas que contengan viológeno u otras moléculas sonda que permita capturar electrones y/o huecos que den lugar a la generación de especies transitorias de fácil detección, tanto de forma visual como mediante técnicas espectroscópicas de absorción UV-Visible. Este tipo de estudios sirve para desarrollar la aplicación de MOFs como materiales fotoactivos que puedan ser de aplicación en fotocatalisis.

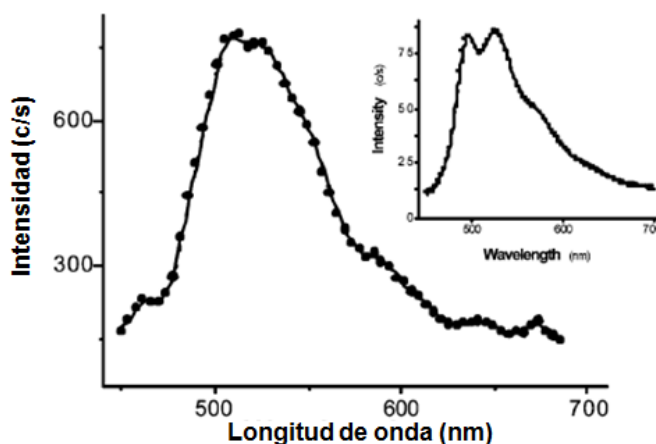
### 1.2.7. Electroluminiscencia.

Se ha comentado anteriormente que el estado de separación de cargas puede servir para la generación de luz, mediante un proceso genéricamente conocido como electroluminiscencia. La electroluminiscencia consiste en la observación de luz correspondiente al espectro de emisión en una capa fina de espesor nanométrico cuando esta capa activa se encuentra sometida a una diferencia de potencial de corriente continua de un voltaje entre 1 y 7 voltios. El fenómeno de electroluminiscencia deriva de la generación de huecos (en las proximidades del ánodo) y de inyección de electrones (en las proximidades del cátodo). Estos huecos y electrones que están siendo generados continuamente en el ánodo y cátodo, respectivamente, difunden desde la superficie en la que se han formado hacia el interior de la capa. En esta zona interna, más o menos próxima al electrodo donde se genera la especie con menor movilidad, se produce la

recombinación de huecos y electrones. La energía de la recombinación de huecos y electrones se puede disipar en forma de calor, alternatively, o se puede disipar mediante la emisión de un fotón. La longitud de onda de este fotón y el espectro de electroluminiscencia debe coincidir con el espectro de fotoluminiscencia del material cuando la absorción de un fotón conduce, al igual que en la electroluminiscencia, a la generación de un estado de separación de cargas. El esquema 1.17 ilustra los procesos individuales que tienen lugar en el fenómeno de electroluminiscencia, mientras que la figura 1.18 muestra el comportamiento electroluminiscente de una celda constituida por una capa de zeolita conteniendo p-fenilenvinileno <sup>32,58</sup> y su comparación con el espectro de fotoluminiscencia.



**Esquema 1.17.** Partes de una celda electroluminiscente en PPV@CsX: (a) aluminio; (b) PPV@CsX; (c) ITO; (d) cristal.

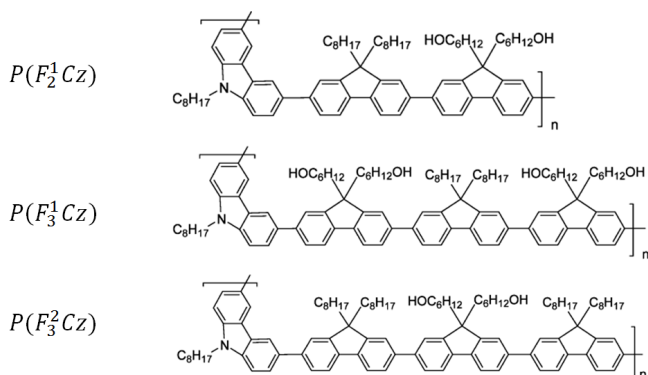


**Figura 1.18.** Intensidad de luz emitida frente a la longitud de onda para una celda electroluminiscente PPV@CsX operando a 5 V constantes. La figura insertada muestra el espectro de fotoluminiscencia de PPV@Cs.

### 1.2.8. Polifluorenos.

Debido a su impacto tecnológico, la electroluminiscencia tiene un gran interés para el desarrollo de una nueva generación de lámparas de gran eficiencia así como para la preparación de pantallas y otros dispositivos de iluminación. En este tipo de dispositivos en fase pre-comercial, la capa de material electroluminiscente está constituida por un polímero el cual se deposita como película delgada sobre un ánodo transparente. Debido a su robustez y durabilidad, el polímero más ampliamente utilizado en dispositivos electroluminiscentes para la emisión de luz azul es el polifluoreno (PF)<sup>59-62</sup> y derivados. La estructura aromática y la funcionalización en las posiciones puente del anillo de 5 miembros del polifluoreno, aumentan por un lado la durabilidad de los materiales y por otro mejoran ciertas propiedades tales como: la solubilidad en disolventes orgánicos, la afinidad entre cadenas del polímero, la uniformidad del film, etc.

Una estrategia general que ha sido seguida para mejorar aún más la eficiencia de la electroluminiscencia y las prestaciones del PF<sup>63</sup>, ha consistido en la modificación de este polímero y la preparación de copolímeros. Lo que se persigue es, por un lado, modular la longitud de onda de emisión y la apariencia visual de la misma, y por otro mejorar los rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia, lo que conduce a una mejora de la eficiencia del dispositivo. A fin de conseguir esos objetivos, se ha descrito la preparación de copolímeros, donde una o varias unidades de fluoreno se encuentran co-polimerizadas con otras unidades, que actúan favoreciendo procesos de separación de carga, bien por consistir en centros dadores de electrones o aceptores de los mismos. El esquema 1.15 muestra algunas de las unidades que se han copolimerizado juntamente con fluoreno para la preparación de polímeros electroluminiscentes.



**Esquema 1.15.** Estructura química de los copolímeros de fluorenos estudiados.

### 1.2.9. Técnicas para identificar estados de separación de carga.

Al objeto de conseguir información sobre los estados de separación de carga, las técnicas fotofísicas y en particular la técnica de destello láser, puede servir para detectar y determinar rendimientos cuánticos de formación de este tipo de estados, así como la determinación de los perfiles temporales de emisión y de vida. En este sentido, el objetivo de dos capítulos de la presente tesis doctoral va a consistir en la determinación de los estados transitorios generados por absorción de un fotón, y especialmente en determinar si estos espectros transitorios corresponden o no a estados de separación de carga. Para ello además de la caracterización espectroscópica, es de especial relevancia la determinación del comportamiento de estos estados transitorios en presencia de especies inhibidoras que actúen aceptando o cediendo electrones tales como el oxígeno, el  $N_2O$ , aminas, etc.

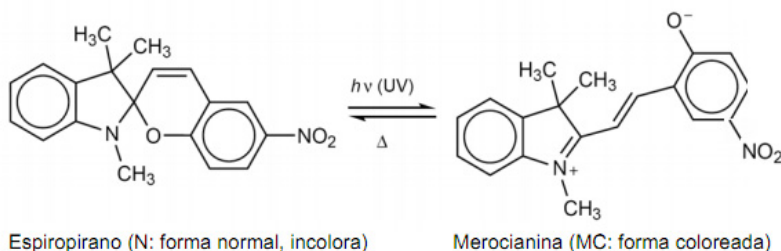
Este tipo de información, puede ser de gran utilidad a la hora de racionalizar las diferencias en la eficiencia de dispositivos electroluminiscentes, preparados con estos materiales. En efecto, el fenómeno común tanto en la transferencia electrónica fotoinducida como en la electroluminiscencia, es la naturaleza de los estados implicados que corresponden en ambos procesos a polarones con carga positiva y negativa, siendo la principal diferencia el método en el que en su estado de separación de cargas es generado. Así la determinación de rendimientos relativos de emisión mediante la técnica de fluorescencia, debería o podría seguir el mismo orden al que se determinase en dispositivos electroluminiscentes.

### 1.2.10. Cromismo.

Otra propiedad relacionada con la generación de estados transitorios es el cromismo<sup>64-66</sup> (cambio de color que deriva de la generación de especies intermedias coloreadas) como consecuencia de la transformación de un sustrato en una especie intermedia. El cromismo puede consistir en fotocromismo<sup>13,14</sup>, electrocromismo<sup>67</sup>, termocromismo<sup>68</sup>, etc., dependiendo que el impulso físico que genera el cambio de color sea la absorción en cuanto energía luminosa, la activación electroquímica y el cambio de temperatura. El fenómeno de cromismo es de especial importancia debido a sus aplicaciones en sistemas sensores y por el efecto visual que deriva del mismo, que eventualmente puede ser útil en dispositivos ópticos y en sistemas de uso personal tales como lentes, tejidos, pinturas etc.

El fenómeno del cromismo para ser de utilidad debe cumplir varios requisitos incluyendo un grado de contraste suficiente entre los colores extremos, reversibilidad, tiempos adecuados de cambio de colores y estabilidad de las especies implicadas al impulso que produce el cambio de color y a las condiciones ambientales.

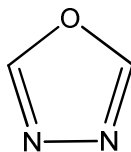
Entre los diferentes compuestos que exhiben cromismo algunos de los más habituales son aquellos en los que los cambios de color se producen al producirse la transformación de una molécula termodinámicamente más estable en otro isómero que es generado en el impulso, que posteriormente se convierte en escala de tiempos más larga en la especie inicial. Entre los casos más estudiados y de mayor aplicación comercial se encuentra el fotocromismo entre espiropiranos<sup>69-72</sup> (generalmente compuestos incoloros) y la merocianinas<sup>73,74</sup> (compuestos intensamente coloreados), que resultan de la apertura del anillo espiro promovida por luz UV. Posteriormente la forma merocianínica sufre una ciclación espontánea a temperatura ambiente, pero con una cinética lenta que puede durar varias horas en la oscuridad a la forma inicial incolora. El esquema 1.16 muestra los procesos responsables de fotocromismo en compuestos espiropiránicos.



**Esquema 1.16.** proceso de isomerización de los compuestos fotocromáticos del tipo espiropiranos.

De especial relevancia para la presente tesis doctoral es el electrocromismo donde la conversión entre las especies es debida a procesos de oxidación/reducción. Un caso concreto de electrocromismo es el descrito en polifluorenos<sup>75-78</sup> y otros tipos de polímeros conjugados tales como polianilinas<sup>79</sup> y politiofenos<sup>80-82</sup>. En este tipo de compuestos, la forma neutra absorbe en el UV generalmente no presenta coloración. Cuando este polímero conductor sufre procesos rédox, y pasa al estado del correspondiente polarón se produce un cambio en el espectro de absorción óptico, que generalmente se manifiesta en un cambio en el color. La ventaja de materiales polimericos como agentes de cromismo deriva de su capacidad para formar películas y capas homogéneas sobre gran número de superficies, por lo que imparte a estas la propiedad de cromismo, particularmente si son

transparentes. Debido a sus propiedades conductoras los polímeros conjugados, en especial el polifluoreno son especialmente adecuados como materiales electrocrómicos. Además los estados de separación de carga fotoinducidos exhiben generalmente un tiempo de vida demasiado corto, generalmente en el rango inferior al milisegundo que impide que puedan ser detectados visualmente. En contraste, en el caso del electrocromismo se puede mantener valores de potencial suficientemente positivo o negativo durante un tiempo largo de manera que permita revelar la presencia de estos estados visualmente. En la presente tesis doctoral uno de los capítulos va a ir encaminado a determinar las propiedades espectroscópicas y de ciclabilidad de copolímeros de fluoreno y unidades aceptoras de electrones derivadas del 1,3,4-oxadiazol, cuya estructura se indica en el esquema 1.17.



**Esquema 1.17.-** estructura molecular del 1,3,4-oxadiazol.

El objetivo que se persigue es completar los estudios electroquímicos con una caracterización fotoquímica de los estados de separación de carga en diferentes disolventes, así como el estudiar sus tiempos de vida y la reactividad de estas especies transitorias con diferentes agentes inhibidores que puedan estar presentes en el medio. Esta caracterización fotoquímica permite detectar con resolución espacial la formación y desaparición de los polarones, que son las especies responsables de los cambios electrocrómicos.

En definitiva, en la presente tesis doctoral persigue la caracterización y la determinación del comportamiento de estados de separación de carga mediante el empleo de técnicas fotofísicas, y en especial de destello láser. Los tres primeros capítulos se centran en el estudio de estos estados de separación de carga en copolímeros derivados de fluoreno y unidades dadoras y aceptoras de electrones. Los dos siguientes capítulos de la tesis, estudian la transferencia electrónica fotoinducida en materiales sólidos con morfología de partícula esférica o en disoluciones acuosas que contienen viológenos como agentes aceptores de electrones. Finalmente, el último capítulo estudia el comportamiento como semiconductor de los nuevos materiales reticulares metal orgánico donde la absorción de un fotón puede conducir a una transferencia electrónica desde el ligando

orgánico rico en electrones, que actúa como espaciador al nodo metálico que acepta electrones del ligando. Esta transferencia electrónica con separación de cargas hace que el material pueda simultáneamente aceptar o ceder electrones en función de las especies con las que se encuentre en contacto, y de sus potenciales rédox respectivos. El nexo común a todos estos capítulos, es pues, la existencia de fenómenos de transferencia electrónica como consecuencia de la absorción de un cuanto de energía luminosa, tanto en materiales sólidos como en disoluciones en medios orgánicos o acuosos. Otro punto en común entre los diferentes capítulos, es el empleo de técnicas fotofísicas y en particular espectroscopía de fluorescencia y técnica de destello láser para la caracterización y determinación de las propiedades de estas especies transitorias.

### 1.3. Referencias bibliográficas

- [1] Murov, S. L. C., I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*; Marcel Dekker: New York **1993**.
- [2] H. Ishida, S. T., Y. Hasegawa, R. Katoh, K. Nozaki *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 2449-2458.
- [3] Xu, J. G.; Porter, G. B. *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2856-8.
- [4] Vougioukalakis, G. C.; Philippopoulos, A. I.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P. *Coord. Chem. Rev.*, 255, 2602-2621.
- [5] Shimakoshi, H.; Hisaeda, Y. *Kagaku (Kyoto, Jpn.)*, 66, 32-37.
- [6] Narayan, M. R. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 16, 208-215.
- [7] D'Souza, F.; Ito, O. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 86-96.
- [8] de, G. G.; Bracchitta, G.; Catalfo, A. *Photochem. Photobiol.*, 87, 1214-1229.
- [9] Amouyal, E.; Zidler, B.; Keller, P.; Moradpour, A. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 74, 314-317.
- [10] Maruszewski, K.; Jasiorski, M.; Hreniak, D.; Strek, W. *J. Mol. Struct.* **2001**, 597, 273-277.
- [11] Tu, C.-C.; Chen, C.-L., p 20pp.
- [12] Martin, K. E.; Kopasz, J. P.; McMurphy, K. W. *ACS Symp. Ser.*, 1040, 1-13.



- [13] Brown, G. H., 197.
- [14] Meer, E. t. *Ann. Chem.*, 181, 1, 1876.
- [15] Lee, E. J.; Kim, K.-S., p 75pp.
- [16] Lee, S. G.; Choi, S. H.; Moon, H. S.; Sohn, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 551, 9-13.
- [17] Li, J.; Li, Q.; Liu, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 2099-2107.
- [18] M.Paul; Monk, S. *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine* **1998**.
- [19] Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabres, i. X. F. X.; Garcia, H. *Chem.--Eur. J.* **2007**, 13, 5106-5112.
- [20] Yoshimura, A.; Uddin, M. J.; Amasaki, N.; Ohno, T. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10846-10853.
- [21] Likhtenshtein, G. I.; Bystryak, S. M.; Kotelnikov, A. I. *Khim. Fiz.* **1990**, 9, 697-706.
- [22] Grimes, M. T.; Drueckhammer, D. G. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6148-50.
- [23] Aulenta, F.; Catervi, A.; Majone, M.; Panero, S.; Reale, P.; Rossetti, S. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 2554-2559.
- [24] Stargardt, J. F.; Hawkrigde, F. M. *Anal. Chim. Acta* **1983**, 146, 1-8.
- [25] Serpone, N.; Sharma, D. K.; Jamieson, M. A.; Grätzl, M.; Ramsden, J. J. *Chemical Physics Letters* **1985**, 115, 473-476.
- [26] Alvaro, M.; Ferrer, B.; Garcia, H.; Hashimoto, S.; Hiratsuka, M.; Asahi, T.; Masuhara, H. *ChemPhysChem* **2004**, 5, 1058-1062.
- [27] Alvaro, M.; Benitez, M.; Cabeza, J. F.; Garcia, H.; Leyva, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7532-7538.
- [28] Jeon, B. J.; Jung, C. Y.; Hah, H. J.; Han, S. H.; Kim, U.; Koo, S. M. 2005, p No pp. given.
- [29] Hah, H. J.; Kim, J. S.; Jeon, B. J.; Koo, S. M.; Lee, Y. E. *Chemical Communications* **2003**, 1712-1713.
- [30] Jeon, B.-J.; Hah, H.-J.; Koo, S.-M.; Lee, Y.-E. *Ceram. Trans.* **2001**, 112, 35-40.

- [31] Alvaro, M.; Benitez, M.; Das, D.; Ferrer, B.; Garcia, H. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2222-2228.
- [32] Alvaro, M.; Cabeza, J. F.; Corma, A.; Garcia, H.; Peris, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8074-8075.
- [33] Le, T. T.; Akhtar, M. S.; Park, D. M.; Lee, J. C.; Yang, O. B. *Appl. Catal., B*, *111-112*, 397-401.
- [34] Maeda, K. *J. Photochem. Photobiol., C*, *12*, 237-268.
- [35] Maeda, K.; Domen, K. *J. Phys. Chem. Lett.*, *1*, 2655-2661.
- [36] Park, H.; American Chemical Society, p FUEL-13.
- [37] Yang, S.; Prendergast, D.; Neaton, J. B. *Nano Lett.*, Ahead of Print.
- [38] Bhasikuttan, A. C.; Pal, H.; Mohanty, J. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, *47*, 9959-9971.
- [39] Ong, W.; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1383-1385.
- [40] Liu, K. L.; Zhang, Z.; Li, J. *Soft Matter*, *7*, 11290-11297.
- [41] Stella, V. J.; Rao, V. M.; Zannou, E. A.; Zia, V. *Adv. Drug Delivery Rev.*, *63*, 1371.
- [42] Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T. o.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C. m.; Fe' rey, G. r. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857-10859.
- [43] Schubert, U. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3487-3494.
- [44] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I. *Angew. Chem., Int. Ed* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [45] Guillou, N.; Livage, C.; Drillon, M.; Ferey, G. *Angew. Chem., Int. Ed* **2003**, *115*, 5472-5475.
- [46] Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239-8247.
- [47] Serre, C.; Millange, F.; Surble', S.; Fe' rey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6286-6289.
- [48] Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Fe' rey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Mellot-Draznieks, C.; Burghammer, M.; Riekkel, C. *Nat. Mater.* **2007**, 760-764.
-

- [49] Li, M.-Y.; Kurmoo, M.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chemistry – An Asian Journal*, **6**, 3084-3096.
- [50] Mueller, U. 2005, p 54 pp.
- [51] Mueller, U.; Hesse, M.; Schubert, M.; Urtel, M.; Assmann, J.; Desbois, P. 2007, p 42pp.
- [52] Venkataramanan, N. S.; Sahara, R.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 1601-1608.
- [53] Silva, C. G.; Luz, I.; Llabres, i. X. F. X.; Corma, A.; Garcia, H. *Chem.--Eur. J.*, **16**, 11133-11138, S11133/1-S11133/3.
- [54] Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S. r.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P. *Chemistry of Materials*, **22**, 6632-6640.
- [55] Llabres, i. X. F. X.; Corma, A.; Garcia, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 80-85.
- [56] Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857-10859.
- [57] Vermoortele, F.; Maes, M.; Moghadam, P. Z.; Lennox, M. J.; Ragon, F.; Boulhout, M.; Biswas, S.; Laurier, K. G. M.; Beurroies, I.; Deboyel, R.; Roeyfaers, M.; Stock, N.; Duren, T.; Serre, C.; De, V. D. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18526-18529.
- [58] Alvaro, M.; Corma, A.; Ferrer, B.; Galletero, M. S.; Garcia, H.; Peris, E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2142-2147.
- [59] Hu, B.; Yao, C.; Huang, X. R. *Polym. Sci., Ser. A*, **53**, 1097-1105.
- [60] Kim, J. Y.; Yang, C. D.; Heo, M. H.; Kim, J. G., p 11pp.
- [61] Lazzerini, G. M.; Di, S. F.; Flechon, C.; Caruana, D. J.; Cacialli, F. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 243305/1-243305/3.
- [62] Lu, L.-P.; Kabra, D.; Johnson, K.; Friend, R. H. *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 144-150.
- [63] Zhong, C.-M.; Liu, S.-J.; Huang, F.; Wu, H.-B.; Cao, Y. *Chem. Mater.*, **23**, 4870-4876.
- [64] Enomoto, K.; Maekawa, Y.; Kono, S.; Iwasaki, M.; Narita, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 217-224.

- [65] Kim, J. I., p 10pp.
- [66] Rodd, C. M.; Agarwal, R. *Nano Lett.*, **11**, 3460-3467.
- [67] S.K. Deb, J. A. C. *J. Appl. Phys.* **37**, 4818, 1968.
- [68] A. Murray, K.; B. Holmes, A.; C. Moratti, S.; Rumbles, G. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 2109-2116.
- [69] Autron, R. *Bull. Soc. Chim. Fr* **1968**, 8, 3190.
- [70] Bertelson, R. C. *Mol. Liq. Cryst.* **1994**, 246, 1-8.
- [71] Crano, J.; Guglielmetti, R. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* **1999**, 2, Plenum Pub, 9-54.
- [72] Dürr, H. *Photochromism, Ed. Elsevier* **1990**.
- [73] Remon, P.; Hammarson, M.; Li, S.; Kahnt, A.; Pischel, U.; Andreasson, J. *Chem.--Eur. J.*, **17**, 6492-6500, S6492/1-S6492/20.
- [74] Scarmagnani, S.; Walsh, Z.; Benito-Lopez, F.; Macka, M.; Paull, B.; Diamond, D. *Adv. Sci. Technol. (Stafa-Zuerich, Switz.)*, **76**, 100-105.
- [75] Barik, S.; Skene, W. G. *Polym. Chem.*, **2**, 1091-1097.
- [76] Chou, C.-H.; Yang, C.-H.; Hsu, C.-S.; Chen, T.-M. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7, 2785-2789.
- [77] Fukuda, M.; Yoshino, K. 1991, p 8 pp.
- [78] Koldemir, U.; Graham, K. R.; Salazar, D. H.; McCarley, T. D.; Reynolds, J. R. *J. Mater. Chem.*, **21**, 6480-6482.
- [79] Kossakowska, A.; Pijanowska, D. G.; Torbicz, W. *Elektronika* **2009**, 50, 308-312.
- [80] Huang, H.; Chen, Y.; Tian, Z. *Wuli Huaxue Xuebao* **1986**, 2, 417-23.
- [81] Otero, T. F.; De, L.-A. E. *An. Quim., Ser. A* **1989**, 85, 22-7.
- [82] Yoshino, K. *Kagaku to Kogyo (Tokyo)* **1988**, 41, 1022-4.

## CAPÍTULO 2.

### OBJETIVOS



De acuerdo con lo que se acaba de comentar en el capítulo introductorio el objetivo general de la presente tesis doctoral es el estudio de procesos de transferencia electrónica fotoinducida mediante técnicas de caracterización fotofísicas al objeto de establecer la eficiencia de estos fenómenos y caracterizar los estados transitorios que derivan de ellos. En el caso de sistemas en disolución las especies que se generan en este proceso corresponden a iones radicales en el caso de compuestos moleculares o a polarones en el caso de materiales poliméricos en disolución. En contraste estos procesos de transferencia electrónica pueden dar lugar a un comportamiento típico de semiconductor cuando el material donde se produce la transferencia electrónica es un sólido que posee bandas de conducción deslocalizadas en las partículas.

En concreto los objetivos específicos de la presente tesis doctoral y cuyo estudio se corresponde con los capítulos de la parte de resultados de la presente tesis doctoral son los que se desglosan a continuación de una forma más detallada:

1. Detección y cuantificación de los rendimientos cuánticos relativos de los polarones, generados por irradiación fotoquímica de una serie de copolímeros de fluoreno conteniendo unidades de carbazol que actúan como centros dadores de electrones. Lo que se pretende, es determinar la influencia que la presencia de grupos carbazol en copolímeros con estructura de polifluorenos ejercen en los tiempos de vida y la eficiencia de formación de los polarones correspondientes a los mismos. Esta información debe resultar de utilidad para la potencial aplicación de estos copolímeros en dispositivos electroluminiscentes poliméricos.
2. Establecer la influencia, que unidades aceptoras de tipo 1,3,4 oxadiazol o bifenilo polifluorado, ejercen sobre la eficiencia del proceso de transferencia electrónica fotoinducida de una serie de copolímeros, derivados del fluoreno conteniendo secuencias con estas unidades aceptoras así como la determinación de los tiempos de vida y los rendimientos de emisión del estado de separación de cargas. Al igual que en el objetivo anterior, el propósito de este punto es conseguir información fotoquímica que sirva para racionalizar el previsible comportamiento electroluminescente de estos copolímeros.
3. Estudio del comportamiento electrocrómico de un copolímero derivado del fluoreno conteniendo unidades de 1,3,4-oxadiazol, caracterizando los cambios en los espectros

de absorción en la zona del visible y los potenciales electroquímicos necesarios así como los tiempos de respuesta y su ciclabilidad. Estos espectros electroquímicos, se complementarán con estudios fotofísicos, con resolución temporal mediante la técnica de destello láser que sirvan para racionalizar la estructura de los polarones y los tiempos de relajación así como su comportamiento frente al oxígeno y otros agentes inhibidores presentes en el ambiente.

4. Preparación y caracterización fotofísica, de partículas esféricas huecas de dimensiones micrométricas de matrices silíceas conteniendo ancladas covalentemente unidades de difenilantraceno y/o viológeno. El propósito es caracterizar procesos de transferencia electrónica en este tipo de matrices sólidas y establecer su potencial y utilidad en el desarrollo en celdas electroluminiscentes.
5. Determinación de la influencia que la formación de complejos supramoleculares de inclusión huésped-hospedador entre dimetil viológeno y cucurbit[n]uriles ejercen en proceso de transferencia electrónica en sistemas que conducen a la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir del agua. En particular, se estudiará la combinación de ácido etilendiamina tetra acético como dador de electrones sacrificial, rutenio tris bipiridilo como unidad recolectora de luz y dador de electrones, metil viológeno como agente aceptor de electrones, que actúa como relevo y nanopartículas coloidales de platino como centros de evolución de hidrógeno y aceptores de electrones. Sobre este sistema de cuatro componentes, se pretende obtener datos fotofísicos respecto a eficiencia de formación del estado de separación de cargas y tiempos de vida del ión radical en función de la naturaleza del cucurbit[n]uril presente en el medio.
6. Caracterización de las especies transitorias generadas fotoquímicamente, por irradiación de materiales reticulares metal orgánicos y en especial la generación de estados de separación de carga. Además de técnicas de destello láser con resolución temporal en el intervalo de tiempo de nanosegundos y milisegundos, se emplearán moléculas sonda dadoras de electrones (N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamina) y aceptoras de electrones (metil viológeno) para establecer si la irradiación de estos materiales sólidos conduce a la generación simultánea de centros oxidantes y reductores en el material.



La consecución de estos objetivos permitirá aplicar técnicas fotofísicas y en especial espectroscopía de fluorescencia y destello láser, a la caracterización de propiedades de polímeros conductores, sistemas fotocatalíticos en disolución y materiales sólidos que son relevantes en las aplicaciones de los mismos en dispositivos electroluminiscentes y fotocátalisis. Sobre todo la presente tesis doctoral constituye un ejemplo más del papel relevante que los procesos de transferencia monoelectrónica tienen en el mecanismo de operación de gran número de aplicaciones incluyendo la electroluminiscencia y la fotocátalisis. Además nuestro estudio se centra en polímeros, sistemas y materiales de relevancia en la actualidad por su interés comercial y aplicado en dispositivos emisores de luz, obtención de hidrógeno mediante energías primarias renovables o en explotar el potencial de nuevos sólidos recientemente obtenidos en el área de materiales.



## CAPÍTULO 3.

### PROPIEDADES FOTOFISICAS DE COPOLIMEROS DE FLUORENO CONTENIENDO UNIDADES DE CARBAZOL

<b>3.1. INTRODUCCIÓN</b>	65
<b>3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	69
<b>3.2.1. Espectros de absorción UV-Visible.</b>	69
<b>3.2.2. Medidas de fotoluminiscencia.</b>	70
<b>3.2.3. Fotólisis mediante la técnica de destello láser.</b>	72
<b>3.2. CONCLUSIONES</b>	78
<b>3.3. Referencias bibliográficas.</b>	79



### 3.1. INTRODUCCIÓN

---

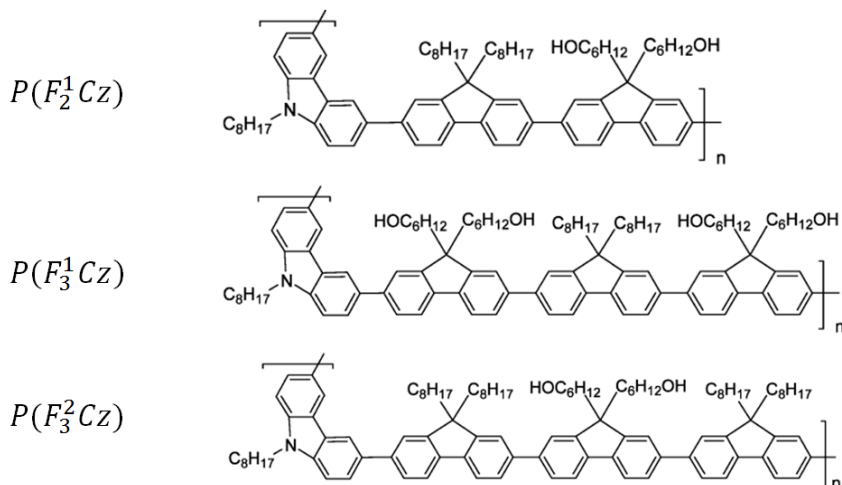
Como se ha indicado en la introducción los polímeros conjugados con estructura de polifluorenos tienen un gran interés, debido a sus propiedades como diodos emisores de luz, celdas solares orgánicas y transistores de efecto campo <sup>1-5</sup>. En este tipo de aplicaciones el fenómeno físico común a ellas deriva de la debilidad de este tipo de polímeros orgánicos de participar en procesos de transferencia de carga.

Una línea de investigación muy activa en este campo, consiste en la preparación de copolímeros derivados de fluoreno, donde se introducen unidades que faciliten esta transferencia electrónica y aumenten la eficiencia y tiempo de vida de los estados de separación de carga.

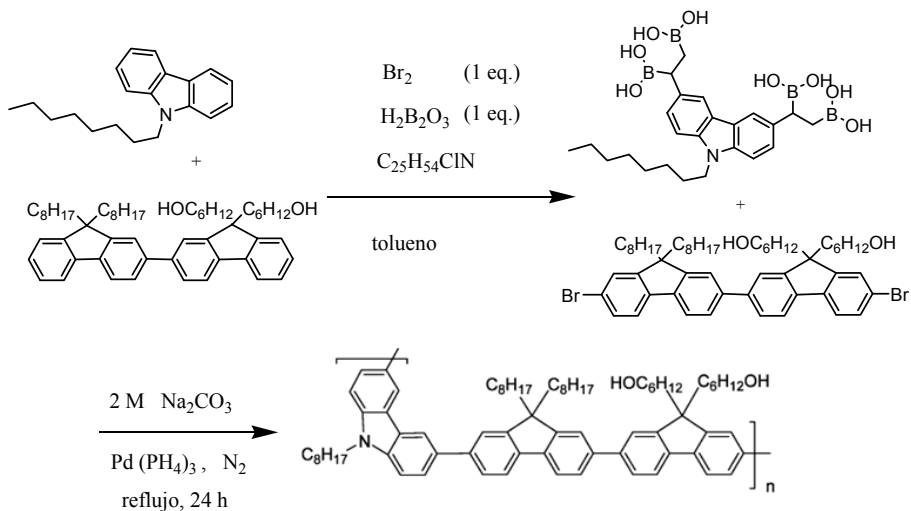
En este contexto, el presente capítulo describe las medidas de fotoluminiscencia y el estudio mediante la técnica de destello láser de una serie de copolímeros, donde alternan dos o tres unidades de 9,9-dioctilfluoreno con N-octilcarbazol. La estructura de carbazol ha sido seleccionada para formar parte del copolímero, debido a que este heterociclo condensado forma cationes radicales con gran facilidad. Además, la presencia de cadenas de ocho carbonos tanto en el carbazol como en el fluoreno, debe facilitar la solubilidad del polímero en disolventes orgánicos convencionales, permitiendo su procesabilidad. Por otra

parte, la presencia de grupos OH terminales formando parte de una cadena lateral y-hidroxihexil, podría servir para aumentar la afinidad de los polímeros por óxidos metálicos semiconductores, y particularmente la afinidad para unirse con nanopartículas de dióxido de titanio. La solubilidad en disolventes orgánicos, junto con la elevada afinidad para interaccionar con óxidos metálicos semiconductores, son dos propiedades que mejoran la prestación de estos polímeros en celdas solares.

La estructura de los polímeros que van a ser objeto de estudio en el presente capítulo se muestran en el esquema 3.1. En este esquema se denota cada polímero indicando las unidades de fluoreno (F) mediante un subíndice e indicando como superíndice las unidades de fluoreno que presentan grupos 6-hidroxihexil. En esta terminología, la abreviación Cz corresponde al carbazol, han sido preparados y caracterizados en el instituto para procesos químicos y tecnología de medioambiente perteneciente al consejo nacional de investigaciones científicas de Canadá, y en particular por el grupo del Doctor Jiangfu Ding, con el que se ha colaborado en este campo. La parte experimental de esta memoria, contiene de forma resumida los detalles relativos a la síntesis de estos copolímeros y a su caracterización analítica y estructural. Para el propósito de la presente memoria, el esquema 3.2 resume la ruta sintética seguida para la preparación de estos compuestos.



**Esquema 3.1.** Estructura química de los copolímeros de fluorenos estudiados.



**Esquema 3.2.** Ruta sintética seguida para la preparación de los copolímeros.

Como puede verse en este esquema, los procedimientos de polimerización usados para la preparación de estos tres copolímeros se basan en una reacción de acoplamiento cruzada de Suzuki, y es similar a la que ha descrito anteriormente el grupo del doctor Ding para la síntesis de copolímeros oxadiazol-fluoreno<sup>6</sup> y trifenilamina-fluoreno<sup>7</sup>. Las cadenas 6-hidroxihexil fueron introducidas en los copolímeros carbazol-fluoreno, funcionalizando la posición 9 de una o dos de las unidades de fluoreno en cada bloque de repetición. La presencia de estos grupos hidroxilo en la cadena lateral, se pone claramente en evidencia en los espectros RMN  $^1\text{H}$  de los copolímeros, donde aparece triplete a 3.52 ppm correspondientes a los protones del grupo metileno unido al grupo hidroxilo. Además, el área de este pico relativa a las señales que aparecen a 4.40 y 2.13 ppm y que se atribuyen a los protones del grupo metileno adyacentes al nitrógeno del carbazol o unidos en la posición C-9 del fluoreno, se corresponden con los valores esperados de acuerdo con la estructura indicada en el esquema 3.1.

**Tabla 3.1. Pesos moleculares y Análisis térmicos de los Copolímeros de Fluoreno estudiados en este capítulo**

copolímero	$M_w(\text{Da})$	$M_w/M_n$	$T_g(^{\circ}\text{C})^a$	$T_d(^{\circ}\text{C})^b$
$P(F_2^1Cz)$	23600	3.04	114.3	398.4
$P(F_3^1Cz)$	97000	4.70	119.1	419.5
$P(F_3^2Cz)$	10800	2.13	112.8	423.0

<sup>a</sup> Temperatura de transición de cristal tomadas desde el segundo calentamiento registrado de los DXC. <sup>b</sup> Temperatura de descomposición al 5% de pérdida de peso de TGA.

Aunque las señales de RMN  $^1\text{H}$  en la región aromática (entre 7.5 y 8.5 ppm), para los copolímeros carbazol fluoreno funcionalizados con grupos OH, no están suficientemente resueltas, los picos de los protones en las posiciones orto y meta respecto al nitrógeno del carbazol aparecen separados del resto de señales a 8.50 y 7.54 ppm respectivamente. La relación de integrales de estos dos picos respecto a la suma de los protones aromáticos, está de acuerdo con la estructura indicada en el esquema 3.1. El estudio mediante calorimetría de barrido diferencial, indica que los polímeros tienen una temperatura de transición vítrea en el rango entre 110 y 150  $^{\circ}\text{C}$ . Los datos obtenidos se resumen en la tabla 3.1 e indican que los grupos hidroxilo de la cadena lateral ejercen un efecto menor sobre la temperatura de transición, la cual es sólo ligeramente mayor que la descrita para polímeros análogos conteniendo exclusivamente grupos N-octil sin grupos OH <sup>8</sup>. En este sentido, el comportamiento del polímero  $P(F_3^2Cz)$  es notable, puesto que posee una temperatura de transición vítrea menor que el polímero  $P(F_3^1Cz)$ , a pesar de que el contenido de grupos hidroxilo es el doble que en este último. Este comportamiento puede ser atribuido, a que el peso molecular del  $P(F_3^2Cz)$  es significativamente menor que el del  $P(F_3^1Cz)$ , tal como se muestra en la tabla 3.1.

Por otra parte, todos estos copolímeros de carbazol-fluoreno presentan una alta estabilidad térmica y una temperatura inicial de descomposición entorno a 400 $^{\circ}\text{C}$ . Las curvas de termogravimetría presentan una ligera pérdida de peso a temperaturas mayores de 200  $^{\circ}\text{C}$ , mientras que simultáneamente la curva de calorimetría diferencial muestra igualmente un pequeño pico exotérmico con un máximo a 234  $^{\circ}\text{C}$ . Estos pequeños cambios pueden ser debidos a la reacción de los grupos hidroxilo de las cadenas hidroxihexil.

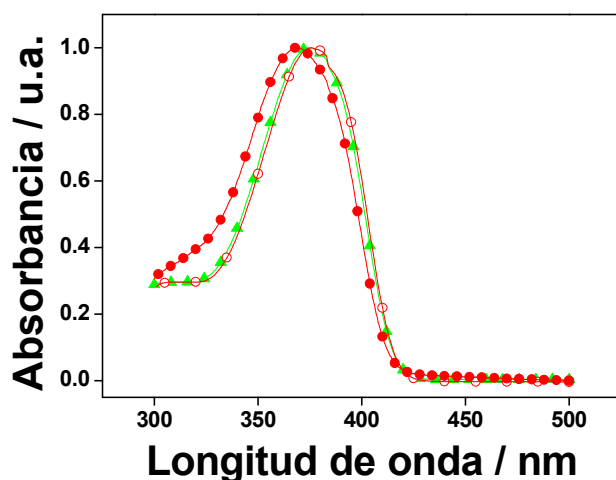


## 3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.2.1. Espectros de absorción UV-Visible.

El propósito del presente capítulo, es determinar cómo la influencia de la estructura del copolímero influye en la eficiencia de los procesos de separación de carga fotoinducida y los tiempos de vida de estas especies transitorias. Se espera que las unidades de carbazol en estos copolímeros, actúen como centro dadores de electrones alterando poderosamente los procesos de transferencia de carga. Para demostrar esta hipótesis empezamos por registrar el espectro óptico de absorción de los copolímeros indicados en el esquema 3.1, así como sus emisiones de fluorescencia, para seguidamente llevar a cabo un estudio mediante la técnica de destello láser que constituye el método más adecuado para detectar y caracterizar especies transitorias.

Como era de esperar, en vista de la presencia de cadenas octilo, los copolímeros del presente capítulo fueron fácilmente solubles en THF, clorobenceno y diclorobenzo. Más aún, los tres copolímeros fueron totalmente solubles en benzonitrilo que fue el disolvente elegido en el presente estudio. Los espectros de absorción UV-Visible normalizados en disoluciones de benzonitrilo para los tres copolímeros se muestran en la figura 3.1.



**Figura 1.1.** Espectros de absorción UV-Visible normalizados en disoluciones de benzonitrilo:  $P(F_2^1Cz)$  (●),  $P(F_3^1Cz)$  (○) y  $P(F_3^2Cz)$  (▲).

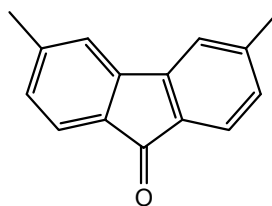
Tal como muestra la figura los espectros UV-Visible de los tres copolímeros estudiados presentan una banda de absorción sin estructura, cuyo máximo aparece por debajo de 400 nm. De acuerdo con la conformación elongada en forma de rodillo, conteniendo providentemente una única cadena de polímero, el homopolímero de fluoreno en disolución diluida de THF exhibe igualmente una absorción sin estructura cuyo máximo aparece a 390 nm <sup>9</sup>. Esta absorción se desplaza hacia el azul en los tres copolímeros carbazol-fluoreno, lo que probablemente refleja la influencia de la composición del copolímero en los orbitales frontera, y en una disminución de la longitud de conjugación.

Los copolímeros carbazol-fluoreno funcionalizado con OH presentan máximos de absorción a 368, 374, 374 nm para el  $P(F_2^1Cz)$ ,  $P(F_3^2Cz)$  y  $P(F_3^1Cz)$  respectivamente. Se observó que  $\lambda_{max}$  se desplaza algo hacia el rojo cuando se aumenta la longitud de segmento de fluoreno, debido a la baja conjugación de la unidad de 3,6-carbazoldiil. Por otra parte el cambio en el número de grupos OH no parece afectar al valor de  $\lambda_{max}$ .

### 3.2.2. Medidas de fotoluminiscencia.

Los espectros de fotoluminiscencia para disoluciones en benzonitrilo purgadas con nitrógeno de los tres copolímeros estudiados, se muestra en la figura 3.2. El espectro de excitación correspondiente para cada copolímero se muestra igualmente en esta figura. Se observó que: en todos los casos el espectro de excitación coincide claramente con el espectro óptico de absorción. Los espectros de fotoluminiscencia de los tres copolímeros carbazol-fluoreno muestran una estructura vibracional. Sobre la base del

comportamiento del homopolímero de fluoreno <sup>10</sup> los tres picos centrados sobre 420, 445 y 475 nm se asignan a la transición singlete  $0 \leftarrow 0$ ,  $1 \leftarrow 0$ , y  $2 \leftarrow 0$  en cada cadena en el interior de una cadena de copolímero. Estos espectros de fotoluminiscencia de los copolímeros carbazol-fluoreno solo muestra una cola de emisión muy débil que se extiende a la región verde-naranja. Esta cola se observa para el homopolímero, polifluoreno y de acuerdo de la literatura puede ser atribuida a la contribución de dos fenómenos diferentes: o bien una transición dipolar en unidades conteniendo grupos ceto en defectos <sup>11,12</sup>, o bien un



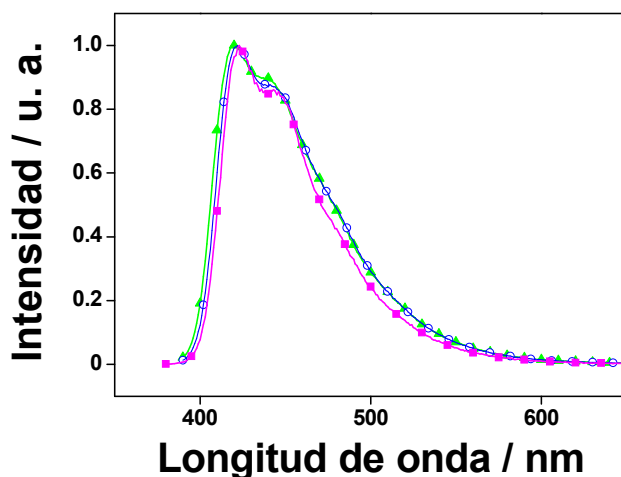
9H-fluoren-9-ona

**Esquema 3.2.-** Estructura química de 9 H-fluoren-9-ona

**Tabla 3.2. Tiempos de vida de emisión de disoluciones de benzonitrilo ( $5 \cdot 10^{-5}$  M) purgadas con  $N_2$  y rendimientos cuánticos de fluorescencia de los copolímeros estudiados cogiendo como patrón el tetrafluoroborato 2,4,6-Trifenilpirilio ( $\phi_f=0.52$ )**

copolímero	$\lambda_{ex}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Tiempo de vida de emisión (ns)	$\phi_f$
$P(F_2^1Cz)$	368	420	1.34	>0.95
$P(F_3^1Cz)$	374	420	1.10	0.30
$P(F_3^2Cz)$	374	420	1.25	>0.95

aumento de la interacciones entre cadenas <sup>13</sup>. Se ha descrito que, el homopolímero de fluoreno que posee unidades con grupo cetónicos en defectos, presenta una banda de absorción que se extiende en la región espectral correspondiente al color verde <sup>14</sup>. La oxidación del esqueleto de fluoreno introduce defectos en la estructura de 9 H-fluoren-9-ona (esquema 3.2), el cual origina una ruptura y la simetría y la conjugación de la cadena del polímero.



**Figura 3.2.** Espectro de fotoluminiscencia de disoluciones de los copolímeros purgadas con  $N_2$  ( $5 \times 10^{-5}$  M):  $P(F_2^1Cz)$  (■),  $P(F_3^1Cz)$  (●) y  $P(F_3^2Cz)$  (▲).

Los tiempos de vida de emisión de los tres copolímeros estudiados en el presente capítulo, se obtuvieron a partir de un ajuste del perfil temporal de emisión a una cinética monoexponencial y los resultados se indican en la tabla 3.2.

El rendimiento cuántico de fluorescencia  $\phi_f$ , de los tres copolímeros estudiados, fueron medidos comparando la intensidad de emisión con las de una disolución con la misma densidad óptica en benzonitrilo del tetrafluoroborato 2,4,6 trifenilpirilio que se usó como referencia. El tetrafluoroborato 2,4,6 trifenilpirilio es un colorante que absorbe desde 360 a 430 nm y presenta una emisión intensa a 470 nm, que ha sido usada previamente como un patrón para determinar eficiencias de emisión <sup>15</sup>. El procedimiento para determinar  $\phi_f$  se describe en la parte experimental de esta memoria, y los resultados obtenidos se muestra en la tabla 3.2. Como puede verse en la tabla 3.2, dos de los copolímeros conteniendo unidades de carbazol,  $P(F_3^2Cz)$  y  $P(F_2^1Cz)$ , exhiben una  $\phi_f$  próximo a la unidad. Estos valores sugieren que estos copolímeros pueden ser adecuados para aplicaciones basadas en fotoluminiscencia tales como PLEDs, para los cuales rendimientos cuánticos de fluorescencia elevados son altamente recomendables <sup>16</sup>. La razón por la cual, el copolímeros  $P(F_3^1Cz)$  se comporta de manera diferente con un rendimiento cuántico de emisión  $\phi_f$  notablemente menor, no debería ser la presencia de grupos hidroxilo en la cadena lateral, puesto que el rendimiento cuántico de  $P(F_3^2Cz)$  vuelve a ser sensiblemente mayor. Parece más razonable proponer que, son las diferencias en la conformación intra e inter cadenas y fenómenos de agregación los que podrían causar un nivel más alto de auto inhibición en la emisión del  $P(F_3^1Cz)$ , que no se observa en los otros dos copolímeros de la serie. En este contexto el mayor peso molecular de este copolímero (ver tabla 3.1) podría causar una interacción más fuerte entra cadenas de copolímero de  $P(F_3^1Cz)$ , sugiriendo que podría existir un optimo de peso molecular del polímero que corresponda a un máximo en el rendimiento cuántico de emisión.

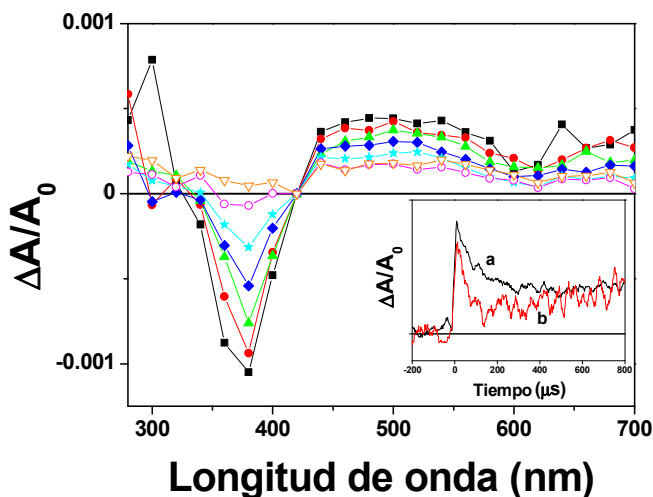
### **3.2.3. Fotolisis mediante la técnica de destello láser.**

---

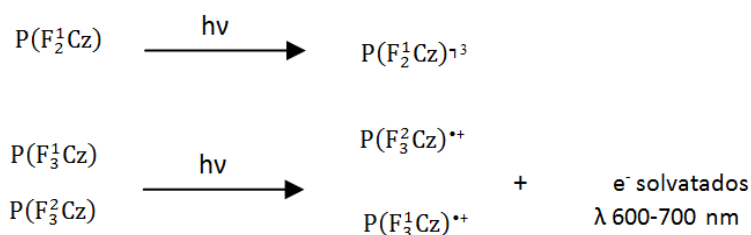
La naturaleza de los estados excitados transitorios y la habilidad de los copolímeros para generar estados de transferencia de carga han sido investigadas en la presente memoria mediante estudios empleando la técnica de destello láser para los tres copolímeros de carbazol-fluoreno.

Cuando se excita a 355 nm, con un láser pulsado, una disolución en benzonitrilo de los copolímeros previamente purgados con nitrógeno, se observó una señal intensa de absorción en los tres casos. Las principales características espectroscópicas de estos espectros de absorción fueron similares. Así esos espectros muestran la desaparición de la absorción correspondiente al estado fundamental entre 340 y 410 nm, y cuyo máximo

aparece alrededor de 370 nm. Junto al blanqueo de la absorción del estado fundamental, se observa la aparición de una banda de absorción ancha entre 410 y 600 nm que presenta



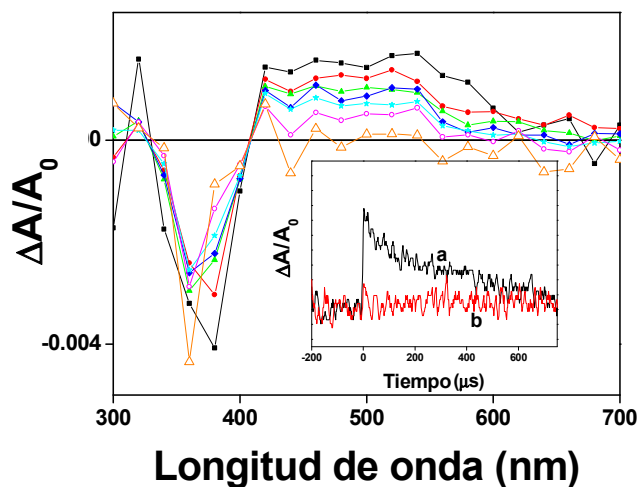
**Figura 3.4.** Espectro de absorción transitoria UV-Visible de una disolución de  $P(F_3^2Cz)$  en benzonitrilo purgada en  $N_2$  registradas a 0.1 (■), 4 (●), 20 (▲), 50 (◆), 100 (★), 300 (○), y 700 (▽)  $\mu s$  después de la excitación con láser de 355 nm. El recuadro muestra la desaparición de la señal medida a 500 (a) y 600 (b) nm.



**Esquema 3.3.** Racionalización de los espectros transitorios de los copolímeros de fluoreno como corresponde al estado excitado de triplete de electrones y huecos.

una cola, donde aumenta la absorbancia entorno a 700 nm. Para ilustrar estas características, la figura 3.4 muestra los espectros de absorción transitoria, representados como la variación relativa de intensidad de la señal a un tiempo dado con respecto a la señal inicial ( $\Delta A/A_0$ ) registrado a diferentes tiempos tras el pulso de láser de 355 nm para una disolución en benzonitrilo del copolímero  $P(F_3^2Cz)$ . La cinética de desaparición del

copolímero  $P(F_3^1Cz)$  fue diferente a la de los otros dos. Así en el caso del copolímero  $P(F_3^1Cz)$  los decaimientos de las señales registrados a 500 y 640 nm fueron coincidentes mientras que para los otros dos copolímeros  $P(F_3^1Cz)$  y  $P(F_3^2Cz)$  los dos decaimientos mostraron perfiles temporales diferentes indicando que ellos corresponden por lo menos a dos especies diferentes. El recuadro de la figura 3.4 muestra la desaparición de la señal medida a 500 y 640 nm para el copolímero  $P(F_3^2Cz)$ , lo que sirve para ilustrar las dos cinéticas de desaparición observadas.



**Figura 3.5.** Espectro de absorción transitoria UV-Visible de una disolución de  $P(F_3^1Cz)$  en benzonitrilo purgada en  $N_2$  registradas a 0.1 (■), 4 (●), 20 (▲), 50 (◆), 100 (★) 300 (○), y 700 (▽)  $\mu s$  después de la excitación con láser de 355nm. El recuadro muestra la desaparición de la señal medida a 500 nm bajo atmósfera de  $N_2$  (a)  $O_2$  (b).

Los dos copolímeros  $P(F_3^1Cz)$  y  $P(F_3^2Cz)$  muestran igualmente un comportamiento común en presencia de oxígeno disuelto. Así estos dos copolímeros sufren una inhibición completa de la señal apareciendo a 340 nm cuando la disolución se purga con oxígeno. Por otra parte la presencia de este gas sólo inhibe parcialmente la señal del espectro de absorción transitoria registrada a 500 nm. Para ilustrar la influencia de oxígeno la figura 3.5 muestra el espectro de absorción transitoria registrado al mismo tiempo tras el pulso del láser en una disolución de benzonitrilo del copolímero  $P(F_3^1Cz)$  que previamente ha sido

sometido a un purgado exhaustivo con nitrógeno u oxígeno. Basándonos en el espectro de absorción óptica de los electrones solvatados<sup>17,18</sup> y el comportamiento en presencia de oxígeno, se atribuye la absorción de la región entre 600 y 700 nm a electrones solvatados en benzonitrilo. Para ser consistente con la generación de electrones la banda de absorción en la zona entre 410 y 600 nm que está centrada entorno 500 nm se atribuyó a huecos positivos en el esqueleto del polímero. El esquema 3.3 resuelve la propuesta mecanística para la reacción fotoquímica.

Conviene hacer notar que tras la inhibición por oxígeno, los huecos positivos localizados en el polímero exhiben una vida considerablemente más larga, lo que indica que la recombinación de carga entre huecos y electrones es el proceso de desactivación que predomina en ausencia de oxígeno. La recombinación de carga se encuentra evidentemente dificultada cuando el oxígeno atrapa los electrones presentes en el medio.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de destello láser constituyen una evidencia firme de la existencia de procesos de separación de carga tras absorción de luz en estos copolímeros carbazol-fluoreno.

El comportamiento del copolímero  $P(F_2^1Cz)$  es sin embargo notablemente diferente que el de los otros copolímeros. Este comportamiento fotofísico específico de  $P(F_2^1Cz)$  fue inesperado teniendo en cuenta que la estructura de este copolímero es similar a la de  $P(F_3^1Cz)$  y  $P(F_3^2Cz)$ . Así aunque las principales características espectroscópicas del espectro de especie transitoria tras excitación a 355 nm es similar para el  $P(F_2^1Cz)$  que para los otros dos copolímeros mencionados anteriormente, es decir, blanqueo del estado fundamental entre 340 y 410 nm y una banda de absorción ancha entre 410 y 600 nm (ver figura 3.6), hay una diferencia importante en la región entre 600 y 700 nm así como en el comportamiento en presencia de oxígeno. De esta manera parece que para el copolímero  $P(F_2^1Cz)$  no hay absorción atribuible a los electrones solvatados que deberían observarse entre 600 y 700 nm. De acuerdo con la ausencia de esta especie se observó que todas las cinéticas entre 400 y 600 nm fueron coincidentes para el copolímero  $P(F_2^1Cz)$ , sugiriendo que toda la banda de absorción corresponde a una única especie.

Por otra parte basándonos que la banda de absorción entre 400 y 600 nm es inhibida completamente con oxígeno, en contraste al aumento de vida observado bajo oxígeno para los otros dos miembros de la serie. El recuadro de la figura 3.5 muestra la desaparición de la señal registrada para una disolución de  $P(F_2^1Cz)$  registrada a 500 nm bajo atmósfera de nitrógeno y oxígeno. Sobre la base de la falta de banda correspondiente al electrón solvatado y la inhibición por oxígeno para la banda entre 400 y 600 nm, se asignó

el espectro de absorción transitorio registrado para  $P(F_2^1Cz)$  al estado excitado triplete (esquema 3.3).

De hecho, un análisis más detallado de la desaparición de la señal transitoria a tiempos cortos tras el pulso del láser para los copolímeros  $P(F_3^1Cz)$  y  $P(F_3^2Cz)$  muestra que el estado excitado triplete detectado para  $P(F_2^1Cz)$  se genera igualmente en estos copolímeros. Como ejemplo para el copolímero  $P(F_3^1Cz)$ , la desaparición de la señal registrada par 500 nm es parcialmente inhibida por oxígeno en una escala de tiempo corta (menor que 5  $\mu s$ ). Sin embargo, como se comento anteriormente en una escala de tiempo mayor, 800  $\mu s$ , la desaparición de la especie transitoria es incluso más rápida bajo nitrógeno que en atmósfera de oxígeno. Este aumento en el tiempo de vida en la atmósfera de oxígeno se debe al atrapamiento de los electrones por el oxígeno lo que desfavorece la recombinación hueco-electrón que es el principal mecanismo de desactivación para la señal registrada a 500 nm correspondiente a los huecos electrónicos.

Basándonos en las observaciones anteriores se puede concluir que la banda de absorción entre 410 y 600 nm para los copolímeros  $P(F_3^1Cz)$  y  $P(F_3^2Cz)$  contiene una contribución menor (entorno el 15 %) cuantificada basándose en la diferencia en la intensidad de la señal inmediatamente después del pulso del láser y transcurridos 500 ns, al estado excitado triplete correspondiente. En escalas de tiempo más largas esta banda de absorción transitoria corresponde exclusivamente a especies cargadas positivamente y cuyo tiempo de vida aumenta con la presencia de oxígeno.

**Tabla 3.3. Tiempos de vida y rendimientos cuánticos relativos de los estados de separación de carga de los copolímeros estudiados medidos desde el mejor fit de las desapariciones registradas a 500 nm de cinéticas de primer orden o dos primer orden consecutivos.**

copolímero	Tiempo de vida de los estados excitados de triplete ( $\mu s$ )	Tiempo de vida de los estados de separación de carga ( $\mu s$ )	$\phi_{cs}(\%)$
$P(F_2^1Cz)$	44.8	$\alpha$	$\alpha$
$P(F_3^1Cz)$	3.9	316.0	100
$P(F_3^2Cz)$	7.6	86.4	100

<sup>a</sup> no se observa separación de carga



Se procedió a estimar el tiempo de vida de los estados de separación de carga bajo atmósfera de nitrógeno para los dos copolímeros diferentes para los cuales este fenómeno fotofísico tenía lugar. Los valores de tiempo de vida se obtuvieron a partir del mejor ajuste del perfil temporal de desaparición de la señal registrado a 500 nm y a escalas de tiempo más largas las cinéticas de primer orden con uno o dos términos. Los valores se recogen en la tabla 3.3.

En aquellos casos en los que la desaparición de la señal medida a 500 nm se ajusta a una doble cinética de primer orden se propone que el tiempo de vida más corto corresponde al estado excitado triplete o mientras que el componente con vida mucho más larga correspondería al tiempo de vida del hueco positivo localizado sobre el copolímero. De acuerdo con esto, los estados de separación de carga tendrían un tiempo de vida considerablemente largo para los dos copolímeros obteniendo carbazol donde se observa este fenómeno. De hecho el estado de separación de carga fotoinducida para el copolímero  $P(F_3^2Cz)$  no desaparece completamente tras 800  $\mu s$  después del pulso del láser, que corresponde a la ventana temporal más larga que pudimos registrar con nuestro equipo de nanosegundos. Por consiguiente la introducción de un número apropiado de unidades de carbazol en la estructura de polifluoreno resulta ser útil en aquellas aplicaciones en las cuales el estado de separación de carga debería conducir al efecto deseado. Como sería por ejemplo en dispositivos fotovoltaicos y en PLEDs.

Como se viene comentando el caso del copolímero  $P(F_2^1Cz)$  es diferente y los datos recogidos en la tabla 3.3 corresponden exclusivamente al estado excitado triplete.

Otro dato importante en la mayoría de las aplicaciones de estos copolímeros es la eficiencia de los fenómenos de desaparición de carga fotoinducida. En el presente capítulo se han llevado a cabo medidas de rendimientos cuánticos relativos de separación de carga ( $\phi_{cs}$ ) para los tres copolímeros estudiados mediante la comparación de la intensidad de la señales transitorias de absorción medidas a 640 nm las cuales corresponden al electrón solvatado en benzonitrilo y que suponemos que presenta la misma absorbancia para las dos muestras estudiadas. Estos estudios se llevaron a cabo empleando disoluciones con la misma densidad óptica a 355 nm y la misma potencia de láser. Los electrones son la especie común para los dos copolímeros donde tiene lugar la separación de carga, mientras que los huecos positivos, a los cuales corresponde la banda de absorción transitoria centrada a 500 nm pueden tener coeficientes de absorción molar diferentes dependiendo de la estructura del polímero y su peso molecular.

Los datos de la eficiencia relativa para la separación de cargas fotoinducida se muestran también en la tabla 3.3. Como puede verse en la tabla los valores de  $\phi_{cs}$  para los copolímeros  $P(F_3^2Cz)$  y  $P(F_3^1Cz)$  son iguales mientras que el copolímero  $P(F_2^1Cz)$  no presenta este fenómeno. Conviene comentar sin embargo que los valores absolutos de  $\phi_{cs}$  deben ser pequeños puesto que como muestra la tabla 3.2 los valores de rendimiento cuántico de fluorescencia son muy altos y la suma de los rendimientos cuánticos de ambos procesos no puede exceder la unidad.

### 3.3. CONCLUSIONES

---

Puede concluirse por tanto que las unidades de carbazol y las unidades de fluoreno funcionalizadas por grupos hidroxilo terminales constituyen estructuras adecuadas para promover la separación de cargas en copolímeros derivados de fluoreno.

De los datos de fotólisis por destello láser se puede igualmente concluir que el copolímero con el tiempo de vida más largo con separación de cargas y el rendimiento cuántico mayor es el  $P(F_3^2Cz)$ . Estos datos fotofísicos medidos para  $P(F_3^2Cz)$  serían los más adecuados para conseguir eficiencias mayores en celdas fotovoltaicas y dispositivos PLEDs. Por consiguiente las medidas fotofísicas resultan de gran utilidad en la predicción de propiedades y permiten dirigir la síntesis de copolímeros de fluoreno que sean más adecuados en aplicaciones como celdas fotovoltaicas y dispositivos PLEDs.

### 3.4. Referencias bibliográficas.

- [1] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, R. H.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature (London)* **1990**, *347*, 539-541.
- [2] Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature (London)* **1992**, *357*, 477-479.
- [3] Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- [4] Coakley, K. M.; McGehee, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533-4542.
- [5] Shrotriya, V.; Li, G.; Yao, Y.; Yang, Y. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 043704.
- [6] Ding, J.; Day, M.; Robertson, G.; Roovers, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3474-3483.
- [7] Lu, J.; Jin, Y.; Ding, J.; Tao, Y.; Day, M. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 593-601.
- [8] Li, Y.; Ding, J.; Day, M.; Tao, Y.; Lu, J.; D'Iorio, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2165-2173.
- [9] Knaapila, M.; Garamus, V. M.; Dias, F. B.; AlmÁisy, L.; Galbrecht, F.; Charas, A.; Morgado, J.; Burrows, H. D.; Scherf, U.; Monkman, A. P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6505-6512.
- [10] Yang, X. H.; Neher, D.; Spitz, C.; Zojer, E.; Bredas, J. L.; Guntner, R.; Scherf, U. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 6832-6839.
- [11] Becker, K.; Lupton, J. M.; Feldmann, J.; Nehls, B. S.; Galbrecht, F.; Gao, D. Q.; Scherf, U. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 364-370.
- [12] Cadby, A.; Dean, R.; Fox, A. M.; Jones, R. A. L.; Lidzey, D. G. *Nano Letters* **2005**, *5*, 2232-2237.
- [13] Wu, C.; McNeill, J. *Langmuir* **2008**, *24*, 5855-5861.
- [14] Biagioni, P.; Celebrano, M.; Labardi, M.; Polli, D.; Zavelani-Rossi, M.; Cerullo, G.; Lanzani, G.; Finazzi, M.; Duo, L. *Phys. Status Solidi C* **2008**, *5*, 2587-2590.
- [15] Miranda, M. A.; Garcia, H. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 1063-1089.
- [16] Müllen, K.; Scherf, U. *Organic Light Emitting Devices; Wiley-VCH: New York* **2006**.
- [17] Jou, F.-Y.; Freeman, G. R. *Canadian Journal of Chemistry* **1979**, *57*, 591-597.
- [18] Fletcher, J. W.; Seddon, W. A. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1977**, *63*, 18.



# CAPÍTULO 4.

## PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE COPOLÍMEROS DE FLUORENO CONTENIENDO UNIDADES 1,3,4-OXADIAZOL.

<b>4.1. INTRODUCCIÓN</b>	83
<b>4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	85
<b>4.2.1. Fluorescencia.</b>	87
<b>4.2.2. Espectroscopía de absorción de especie transitoria.</b>	90
<b>4.2.3. Rendimientos cuánticos relativos de separación de carga.</b>	97
<b>4.2.4. Estudios de inhibición.</b>	101
<b>4.3. CONCLUSIONES</b>	102
<b>4.4. Referencias bibliográficas.</b>	103



#### 4.1. INTRODUCCIÓN

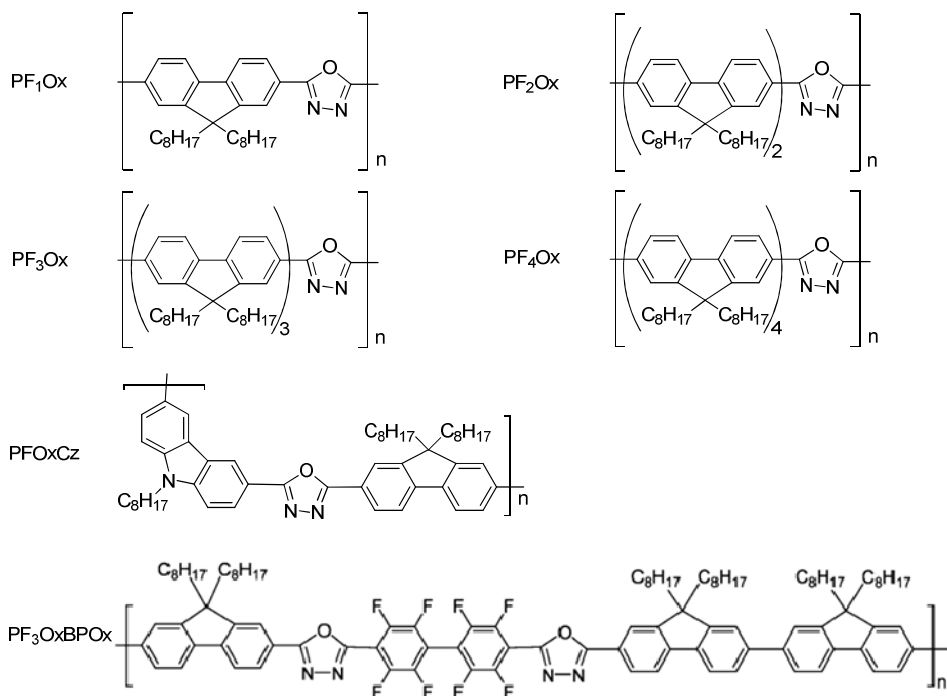
---

Como se ha venido documentado el empleo de polímeros conjugados conteniendo unidades de fluoreno en varias aplicaciones tales como diodos poliméricos emisores de luz (PLEDs)<sup>1,2</sup>, celdas fotovoltaicas<sup>3,4</sup> y transistores de efecto campo<sup>5-8</sup> requiere una mejora en su estabilidad química y en su eficiencia para formar polarones. Existe un gran interés en la síntesis y caracterización de nuevos copolímeros del fluoreno que incorporen otros monómeros de manera que se faciliten procesos de separación de carga, que es el fenómeno fundamental que se encuentra en la mayoría de aplicaciones. Estrategias de síntesis que permitan la obtención de nuevos polímeros donde la estabilidad y el tiempo de vida de polarones se ve aumentada aparecen como de gran interés. En particular, se persigue la introducción de unidades dadoras o aceptoras de electrones en la estructura polimérica<sup>1,5,9-14</sup>. De esta manera, en el capítulo anterior hemos descrito el comportamiento fotofísicos de tres copolímeros carbazol-fluoreno. Siguiendo con esta estrategia, en el presente capítulo estudiamos las propiedades fotofísicas de una serie de copolímeros de fluoreno conteniendo 1,3,4-oxadiazol en ausencia o presencia de un tercer co-monómero. El objetivo es determinar la influencia que el porcentaje de 1,3,4-oxadiazol en el polímero conjugado ejerce en el rendimiento cuántico de formación y en el tiempo de vida del estado de separación de cargas. De especial interés, debido a la novedad de esta estrategia resulta determinar el comportamiento de un copolímero fluoreno-1,3,4-oxadiazocarbazol que contiene simultáneamente unidades dadoras y aceptoras.

Como se mostrará a continuación hemos observado que la combinación de oxadiazol y carbazol da lugar a cambios notables en las propiedades fotofísicas de estos copolímeros.

## 4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El esquema 4.1 presenta la estructura y los códigos de los polímeros conjugados que han sido objeto de estudio en el presente capítulo. Los códigos usados para denotar los copolímeros indican los monómeros presentes en la estructura (F: 9,9'-dioctilfluoreno; Cz: N-octil-carbazol; Ox: oxadiazol; BP: octafluoro bifenilo) y los subíndices corresponden al números de estos copolímeros en la unidad que se repite.

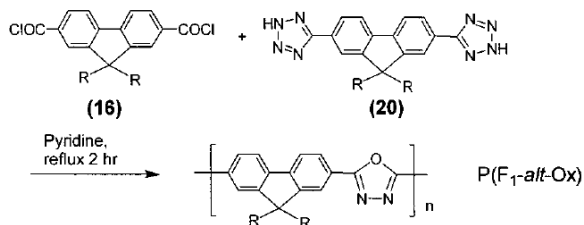


**Esquema 4.1.** Estructura química de los copolímeros de fluorenos estudiados.

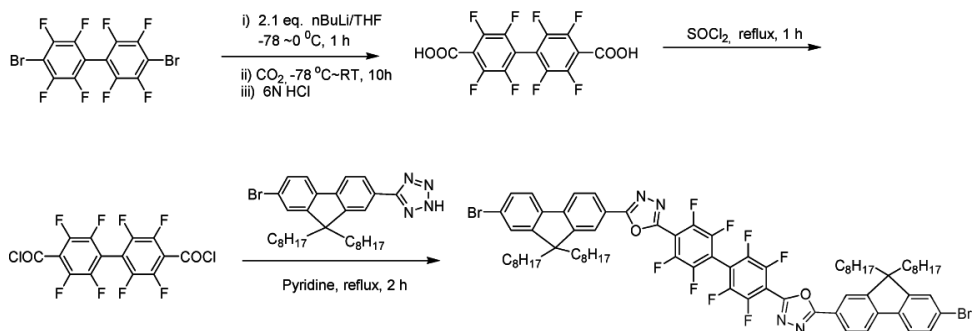
La síntesis de los copolímeros derivados del fluoreno se ha llevado a cabo por el grupo del doctor Ding en el National Research Council de Canadá, grupo con el que se colaborado en la presente tesis doctoral. La síntesis y caracterización estructural de todos



los copolímeros se encuentra descrita en la bibliografía<sup>15-17</sup>. En el caso de PFOx la polimerización se lleva a cabo a través de una reacción de cierre de anillo entre el fluoreno-ditetrazol y el fluoreno-dicarbonil cloruro. Para los copolímeros PF<sub>2</sub>Ox, PF<sub>3</sub>Ox, PF<sub>4</sub>Ox y PFOxCz la polimerización se realizó a través de acoplamientos de Suzuki del correspondiente dibromo oxadiazol y los monómeros con grupos diborónicos del fluoreno difluoreno y carbazol, respectivamente. El esquema 4.2 resume la ruta sintética seguida para la preparación de estos copolímeros del fluoreno conteniendo oxadiazol.



**Esquema 4.2.** Ruta sintética para la formación del copolímero PF<sub>1</sub>Ox.

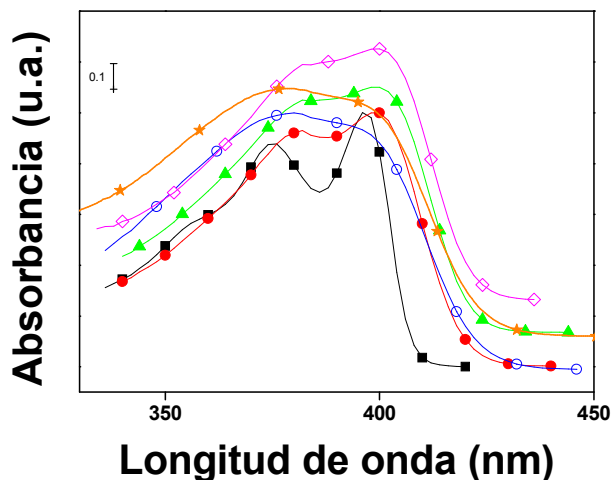


**Esquema 4.3.** Ruta sintética para la formación del 4,4'-Bis(7-bromo-9,0-dioctilfluoreniloxadiazolil) octafluorobifenilo.

Finalmente otro copolímero conteniendo unidades de fluoreno y oxadiazol que fue igualmente sometido al estudio es el PF<sub>3</sub>OxBP cuya síntesis se resume en el esquema 4.3. La unidad de BP introduce cambios en el ángulo diedro de la cadena de copolímero que produce unidades de conjugación más cortas, y polarones más localizados que en el resto de copolímeros.

Todos los copolímeros de la serie resultan ser solubles en benzonitrilo debido a la presencia de cadenas alquílicas en los co-monómeros aromáticos cuyo principal objetivo es asegurar la solubilidad. Esta solubilidad permitió llevar a cabo el presente estudio fotofísico

en disolución. La figura 4.1 muestra los espectros de absorción UV-Visible normalizados para la serie de copolímeros de fluoreno.



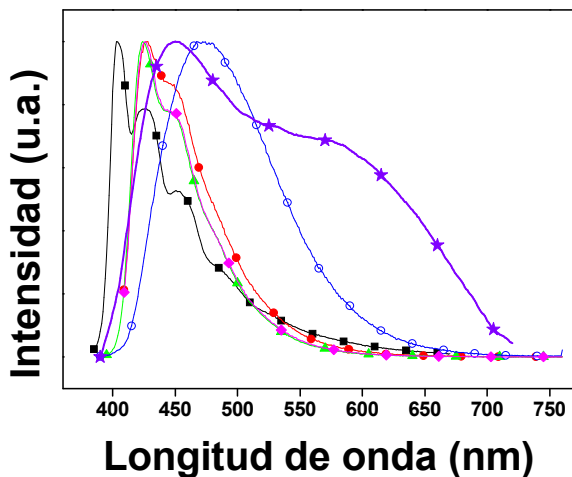
**Figura 4.1.** Espectros de absorción UV-Visible normalizados y desplazados en el eje vertical para mayor claridad registrados de benzonitrilo para de la serie de copolímeros de fluoreno: PF<sub>1</sub>Ox (■), PF<sub>2</sub>Ox (●), PF<sub>3</sub>Ox (▲), PF<sub>4</sub>Ox (◆), PFOxCz (○) y PF<sub>3</sub>OxBPOx (★).

Como puede verse en la figura 4.1, PF<sub>1</sub>Ox exhibe en su espectro de absorción dos máximos relativos a 370 y 390 nm. Comparados con el homopolímero polifluoreno para el cual se registra una única banda de absorción a 370 nm la presencia de oxadiazol en un porcentaje elevado (el porcentaje más alto de la serie) introduce una banda adicional desplazada hacia el rojo. Dentro de la serie de copolímeros fluoreno-oxadiazol se observa que el espectro óptico de PF<sub>2</sub>Ox sufre un desplazamiento hacia el rojo notable en ambos máximos de absorción así como la desaparición del mínimo relativo que separa ambas bandas. Un desplazamiento hacia el rojo se observa igualmente en los otros copolímeros PF<sub>3</sub>Ox y PF<sub>4</sub>Ox, pero éste es notablemente inferior comparado con el cambio que ocurre al ir de PF<sub>1</sub>Ox a PF<sub>2</sub>Ox. Por otra parte la absorción óptica del copolímero PFOxCz es una banda ancha que cubre el rango de longitudes de onda donde aparecen las bandas de los otros copolímeros fluoreno-oxadiazol pero con una mayor absorptividad molar en el lado de mayor energía de la banda. Con respecto al espectro UV-Visible del copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx conviene hacer notar que este copolímero resultó ser difícilmente soluble en la mayoría de disolventes ensayados tales como benzonitrilo, diclorobenceno, clorobenceno y

THF, siendo las disoluciones de este copolímero notablemente más diluidas que las del resto. Esta menor solubilidad del copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx puede ser debida a la existencia de un grado de entrecruzamiento entre cadenas así como la presencia de un porcentaje apreciable de átomos de flúor. El espectro UV-Visible de PF<sub>3</sub>OxBPOx aparece como una única banda a 385 nm. Comparado con los otros miembros de la serie este espectro UV-Visible del PF<sub>3</sub>OxBPOx es el más parecido al del homopolímero de fluoreno ( $\lambda_{\text{max}} = 390$ ) lo que indica que ambos poseen la misma energía en el ancho de bandas a pesar de que las unidades estructurales son notablemente diferentes en ambos casos.

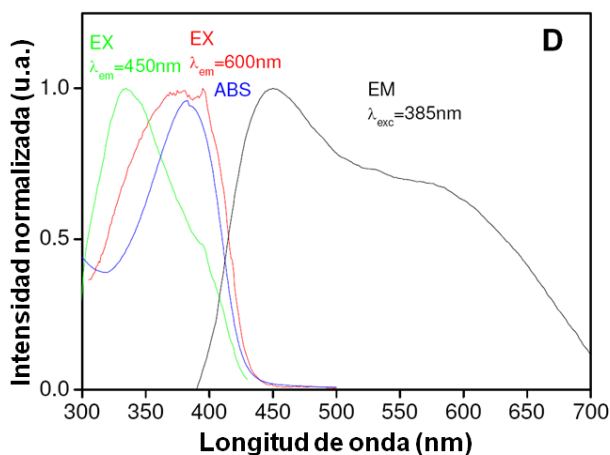
#### 4.2.1. Fluorescencia

Todos los copolímeros de fluoreno conteniendo oxadiazol exhiben una fluorescencia intensa cuando son excitados con radiación de longitud de onda correspondiente al máximo de absorción. La figura 4.2 muestra los espectros de emisión correspondiente. Las características comentadas previamente en los espectros ópticos de absorción acerca de los desplazamientos en longitudes de onda de máximos de absorción entre PF<sub>1</sub>Ox y PF<sub>2</sub>Ox y la gran semejanza entre los copolímeros PF<sub>n</sub>Ox (n=2, 3 y 4) se refleja también en los espectros ópticos de emisión. Así, la fluorescencia de PF<sub>1</sub>Ox con



**Figura 4.2.** Espectros de fotoluminiscencia de disoluciones de los copolímeros de fluoreno en benzonitrilo tras ser purgados con N<sub>2</sub>: PF<sub>1</sub>Ox (■;  $\lambda_{\text{ex}} = 382$  nm), PF<sub>2</sub>Ox (●;  $\lambda_{\text{ex}} = 399$  nm), PF<sub>3</sub>Ox (▲;  $\lambda_{\text{ex}} = 382$  nm), PF<sub>4</sub>Ox (◆;  $\lambda_{\text{ex}} = 399$  nm), PFOxCz (○;  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm) y PF<sub>3</sub>OxBPOx (★;  $\lambda_{\text{ex}} = 382$  nm).

máximos relativos a 404, 426 y 450 nm sufre un desplazamiento hacia el rojo apreciable para  $\text{PF}_2\text{Ox}$ . El espectro de emisión del  $\text{PF}_2\text{Ox}$  fue muy similar al de los espectros de  $\text{PF}_3\text{Ox}$  y  $\text{PF}_4\text{Ox}$ . En contraste el espectro de fluorescencia de  $\text{PFOxCz}$  pierde la estructura fina y aparece como una banda ancha con máximo a 472 nm, está notablemente desplazada con respecto a la de los copolímeros  $\text{PF}_n\text{Ox}$  ( $n=2, 3$  y  $4$ ) como era de esperar los espectros de excitación medidos en el máximo de fluorescencia coinciden apreciablemente con los espectros de absorción UV-Visible indicando que la emisión se origina a partir de estos. Como puede verse en la figura 4.3 (figura SI1 de JPC 2009), la emisión a 600 nm proviene de una banda de absorción centrada a 385 nm y que coincide con el espectro de absorción UV-Visible. En contraste la emisión a 450 nm se origina a partir de una absorción centrada en 355 nm. La emisión dominante en el espectro de fotoluminiscencia de  $\text{PF}_3\text{OxBPOx}$  sugiere que esta emisión del copolímero está dominada por las subunidades  $\text{OxBPOx}$  o a la existencia de una emisión intensa proveniente de un excíplejo que provendría de la asociación entre unidades dadoras yceptoras del copolímero. En cualquier caso la emisión de luz en el rojo del copolímero  $\text{PF}_3\text{OxBPOx}$  ilustra el potencial que la síntesis de polifluorenos modificados posee para alterar las propiedades fotofísicas de estos polímeros conductores.



**Figura 4.3. (SI1)** Espectros de emisión (EM), excitación (EX) y la absorción (ABS) de una solución purgada en  $\text{N}_2$  del copolímero  $\text{P}(\text{F}_3\text{OxBPOx})$  en benzonitrilo. En la figura se indica el  $\lambda_{\text{exc}}$  y  $\lambda_{\text{em}}$  empleado para registrar de cada espectro.

**Tabla 4.1. Longitudes de onda de las intensidades máximas de emisión ( $\lambda_{em}$ ) tras excitación a las longitudes de onda indicadas ( $\lambda_{ex}$ ) y los correspondientes tiempos de vida ( $\tau_{fl}$ ) y rendimientos cuánticos ( $\phi_{fl}$ ) para soluciones purgadas con nitrógeno de benzonitrilo de los copolímeros de fluoreno estudiados.**

Copolímero	$\lambda_{ex}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\tau_{fl}$ (ns)		$\phi_{fl}^a$
PF <sub>1</sub> Ox	374, 397	426, 454, 484	< 0.5		0.34
PF <sub>2</sub> Ox	399	424	0.90		0.39
PF <sub>3</sub> Ox	382	424	0.80		0.38
PF <sub>4</sub> Ox	382	424	0.88		0.38
PFOxCz	380	473	1.33 (88%)	3.26 (12%)	0.39
PF <sub>3</sub> OxBPOx	385	600	1.65 (93%)	8.28 (8%)	0.07

<sup>a</sup> medidos tomando como referencia al 2,4,6-trifenilpirilio tetrafluoroborato ( $\phi_{fl} = 0.56$ ,  $\lambda_{fl} = 470$ ).<sup>19</sup>

Los perfiles temporales de desaparición de la emisión para los copolímeros PF<sub>2</sub>Ox, PF<sub>3</sub>Ox y PF<sub>4</sub>Ox siguen una cinética de primer orden con tiempos de vida muy similares y ligeramente más cortos que 1 ns. La señal de emisión del PF<sub>1</sub>Ox fue sin embargo demasiado corta para ser medida con nuestro equipo con resolución en la escala de nanosegundos. En contraste el perfil temporal de la emisión PFOxCz fue mucho más larga y su ajuste requiere dos cinéticas de primer orden. La tabla 4.1 resume los valores de tiempo de vida obtenidos a partir de los mejores ajustes de la señal de fluorescencia a una cinética de primer orden con uno (PF<sub>2</sub>Ox, PF<sub>3</sub>Ox y PF<sub>4</sub>Ox) o dos (PFOxCz) términos. También en el caso del copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx el perfil temporal de la fluorescencia medido a 600 nm requiere un ajuste con dos decaimientos de primer orden, el componente principal tiene un tiempo de vida similar al medido para el estudio de copolímeros y para la banda de emisión centrada a 440 nm, pero el componente menor tiene un tiempo de vida sensiblemente más largo (tabla 4.1). Este componente con tiempo de vida más largo podría ser atribuido a una emisión proveniente de un excíplejo. Típicamente las emisiones de los excíplejos carecen de estructura fina vibracional y aparecen a longitudes de onda más largas que de las moléculas excitadas y decaen con un tiempo de vida más largo<sup>18</sup>. Estos tres hechos concurren en la emisión de 600 nm de PF<sub>3</sub>OxBPOx. Estos excímeros podrían formarse por interacción entre cadenas diferentes o en la misma cadena con unidades electrónicamente complementarias del polímero. El hecho de que la emisión del copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx sea tan diferente de la de los otros copolímeros conteniendo unidades oxadiazol indica la gran influencia que la estructura OxBPOx ejerce en las propiedades

fotofísicas. La presencia de esta unidad en la cadena polimérica podría promover la interacción entre cadenas.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia ( $\phi_f$ ) para la serie de copolímeros se determinó usando tetrafluoroborato d 2,4,6 trifenil pirilio como patrón <sup>19</sup>. Los datos de  $\phi_f$  se dan igualmente en la tabla 4.1. Como puede verse los valores de  $\phi_f$  para los copolímeros PF<sub>2</sub>Ox, PF<sub>3</sub>Ox y PF<sub>4</sub>Ox y PFOxCz son muy similares y ligeramente más altos que el valor de  $\phi_f$  del copolímero PF<sub>1</sub>Ox, lo cual muestra de nuevo una cierta influencia del porcentaje de Ox en las propiedades fotofísicas del copolímero. En el caso del copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx el valor de  $\phi_f$  fue notablemente inferior. Aparentemente la unidad OxBPOx además de causar un desplazamiento hacia el rojo apreciable en la banda de emisión y en un alargamiento de los tiempos de emisión es también responsable del valor tan bajo de  $\phi_f$ . Todas estas propiedades de fotoluminiscencia de PF<sub>3</sub>OxBPOx apoyan la posibilidad de que se den asociación de transferencia de carga entre subunidades ricas y pobres de densidad electrónica, tanto en el estado fundamental como en el excitado y que estas interacciones determinan el comportamiento fotofísico de este copolímero.

Así del estudio de emisión que se acaba de comentar se puede concluir que la serie de polímeros-oxadiazol presenta tres copolímeros con propiedades fotofísicas casi idénticas (PF<sub>2</sub>Ox, PF<sub>3</sub>Ox y PF<sub>4</sub>Ox) y que son ligeramente diferentes al del copolímero PF<sub>1</sub>Ox. En contraste los copolímeros PFOxCz y especialmente PF<sub>3</sub>OxBPOx presentan longitudes de absorción emisión, tiempos de vida de emisión y rendimientos cuánticos de emisión notablemente diferentes.

El estudio de caracterización de especies transitorias llevado a cabo mediante la técnica de destello láser, que se comenta a continuación, permitió confirmar esta hipótesis.

#### **4.2.2. Espectroscopia de absorción de especie transitoria.**

---

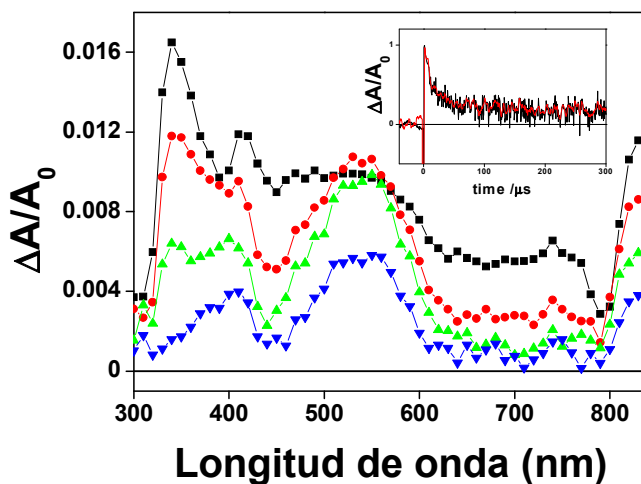
Además de espectroscopia de emisión la espectroscopia de absorción acoplada con destello láser es una técnica fotoquímica muy útil para detectar y caracterizar especies transitorias que se generan fotoquímicamente. Las figuras 4.4, 4.6, 4.7 y 4.8 muestran espectros ópticos de absorción transitorios correspondientes a PF<sub>1</sub>Ox, PF<sub>3</sub>Ox, PFOxCz y PF<sub>3</sub>OxBPOx, respectivamente registrados tras excitación con un pulso de láser de 355 nm.

De forma análoga a como se ha comentado anteriormente respecto a la espectroscopia de fluorescencia, la técnica de destello láser con excitación a 355nm de los

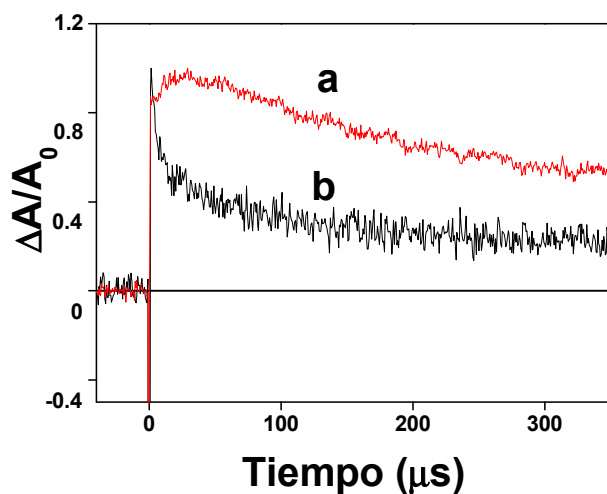
copolímeros PF<sub>2</sub>Ox, PF<sub>3</sub>Ox y PF<sub>4</sub>Ox condujo a espectros y perfiles temporales de la señal muy similares en los tres casos. Por otra parte los copolimeros PF<sub>1</sub>Ox, PFOxCz y PF<sub>3</sub>OxBPOx dieron lugar a espectros y perfiles de desaparición de señal diferentes.

Por lo que respecta al espectro de destello láser del copolímero PF<sub>1</sub>Ox, la figura 4.4 muestra que cuando se registra este espectro a tiempos cortos tras el pulso del láser se observa máximos relativos a 350, 400, 530, 740 y 840 nm. La figura 4.4 muestra también que a tiempos más largos (322  $\mu$ s) las bandas del espectro de especie transitoria están mucho más resueltas y que los picos de absorción 350 y 750 nm han desaparecido.

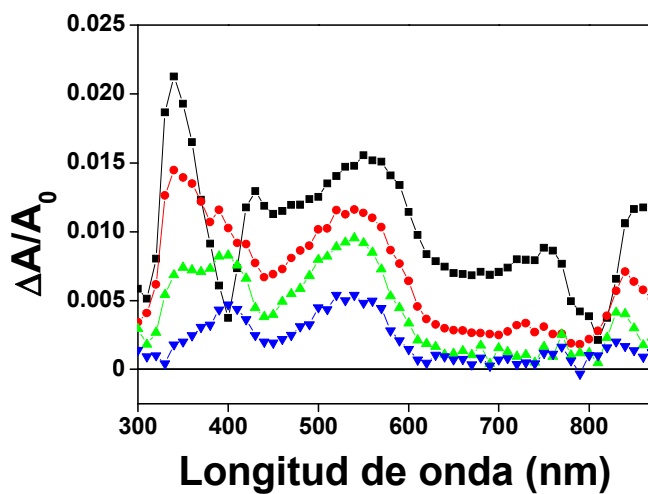
La comparación de los perfiles temporales de la señal a 350 y 740 nm muestra que son coincidentes (ver recuadro figura 4.4) y que contienen un componente de tiempo de vida corta. En contraste el perfil temporal de la señal a 530 nm muestra en los primeros  $\mu$ s un crecimiento además de un perfil diferente al de la señal de 840 nm. De acuerdo con los perfiles temporales de la señal las bandas 370-740, 400-530 y 830 tiene que corresponder a tres especies diferentes. La figura 4.4 muestra los perfiles temporales de la señal transitoria registrada a 530 y 830 nm que corresponden a dos máximos de intensidad.



**Figura 4.4.** Espectros de absorción transitoria UV-Visible de una disolución en benzonitrilo purgada con nitrógeno del copolímero PF<sub>1</sub>Ox (2g L<sup>-1</sup>) registrado a los 5 (■), 19 (●), 76 (▲), 322 (▼)  $\mu$ s tras excitación de un pulso de láser de 355nm. El recuadro de la figura muestra la disminución de la señal registrada a 350 y 740 nm y que resultan ser coincidentes.

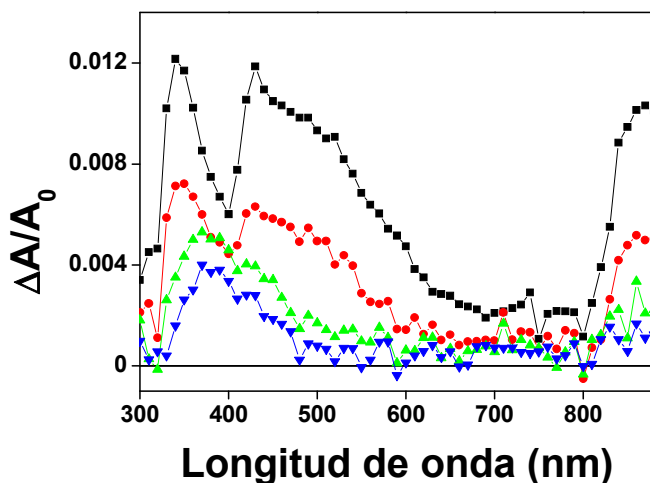


**Figura 4.5.** Desaparición de la señal transitoria medida a 530 (a) y 830 (b) nm tras excitación con un pulso de láser 355 nm de una disolución del copolímero PF<sub>3</sub>Ox en benzonitrilo que ha sido purgada previamente con N<sub>2</sub>.



**Figura 4.6.** Espectros de absorción transitoria UV-Visible de una disolución en benzonitrilo del copolímero PF<sub>3</sub>Ox (2gL<sup>-1</sup>) que ha sido previamente purgada con N<sub>2</sub>. Los espectros han sido registrados a los 5 (■), 19 (●), 76 (▲), 322 (▼) μs tras excitación de un pulso de láser 355 nm.



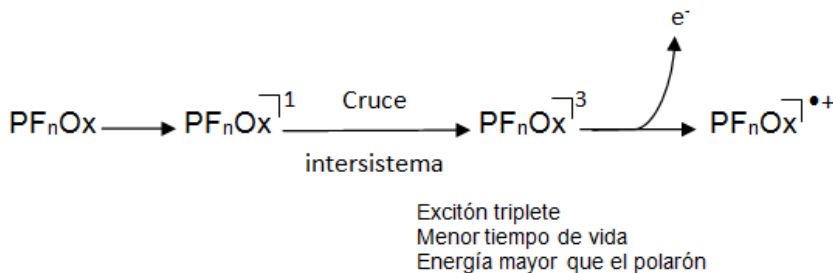


**Figura 4.7.** Espectros de absorción transitoria UV-Visible de una disolución del copolímero PFOxCz en benzonitrilo ( $2\text{gL}^{-1}$ ) que ha sido previamente purgada en  $\text{N}_2$ . Los espectros han sido registrados a los 5 (■), 19 (●), 76 (▲), 322 (▼)  $\mu\text{s}$  tras excitación de un pulso de láser de 355nm.

**Tabla 4.2.** Asignaciones de los máximos de absorción y tiempos de vida para las especies transitorias observadas en los 6 copolímeros fluoreno-oxadiazol estudiados a  $2\text{gL}^{-1}$ .

	Tiempo de vida, <sup>a</sup> $\mu\text{s}$					
	triplete		polarón		Electrón solvatado	
	350, 740 nm		400, 530 nm		840 nm	
<b>PF<sub>1</sub>Ox</b>	110 (55)	17 (45)	502		7 (68)	93 (32)
<b>PF<sub>2</sub>Ox</b>	6		7 (81)	32 (19)	15 (83)	65 (65)
<b>PF<sub>3</sub>Ox</b>	9 (86)	373 (15)	5 (65)	140 (45)	8 (76)	117 (24)
<b>PF<sub>4</sub>Ox</b>	4		6 (61)	20 (39)	4 (82)	42 (18)
<b>PFOxCz</b>	5		6 (66)	28 (34)	2 (78)	30 (22)
<b>PFOxBPOx</b>	3.6		37.3		6.1	

<sup>a</sup> los números en paréntesis indica la contribución relativa en porcentaje de cada uno de los dos componentes de la cinética de la especie transitoria



**Esquema 4.2.** Mecanismo propuesto para racionalizar el crecimiento del polarón después del pulso de láser y la formación reductora en oxígeno.

Sobre la base de los espectros descritos para el polarón y los electrones solvatados se asignó las bandas 400-530 nm al catión radical del  $\text{PF}_1\text{Ox}^{\bullet+}$  y la absorción más allá de 800 nm a los electrones solvatados en benzonitrilo<sup>16</sup>. Por consiguiente, los espectros fotoquímicos registrados a tiempos suficientemente largos tras el pulso del láser conducen a la separación de carga con la siguiente detección de electrones presentes en el medio y polarones positivos correspondientes al polímero conjugado. El hecho de que la señal correspondiente al polarón exhiba un crecimiento en la escala de tiempos en la cual las señales de 350 y 740 nm están desapareciendo, podría indicar que estas últimas especies son parcialmente precursores del polarón. Un estudio cinético más detallado no es posible debido al solapamiento parcial de las bandas de absorción.

En vista del comportamiento de las bandas a 350 y 740 nm que se transforman en parte en polarones, el hecho en que sean inhibidas por oxígeno y que posean un componente de tiempo de vida corta de unos pocos  $\mu\text{s}$  ( ver valores en tabla 4.2) apoyan que esta especie transitoria corresponda al excitón triplete del copolímero  $\text{PF}_1\text{Ox}$ , de hecho cuando la fotólisis de destello láser se lleva a cabo en oxígeno el espectro de especies transitorias desaparece casi completamente indicando que el excitón triplete es el precursor de un alto porcentaje de polarones. Esto explicaría la observación a tiempos cortos de un crecimiento de la señal correspondiente a los polarones. Esta transformación del estado excitado triplete del copolímero en polarón requiere que la energía del triplete sea todavía más alta que la del polarón y que la desaparición del estado excitado triplete tenga lugar en parte por fotoeyección de un electrón al disolvente. El esquema 4.2 ilustra la propuesta de conversión del excitón triplete en polarones y la tabla 4.2 resume las especies transitorias observadas, su longitud de onda característica y sus tiempos de vida estimados a partir del mejor ajuste del perfil temporal de la señal a cinéticas de primer orden con uno o con dos términos.

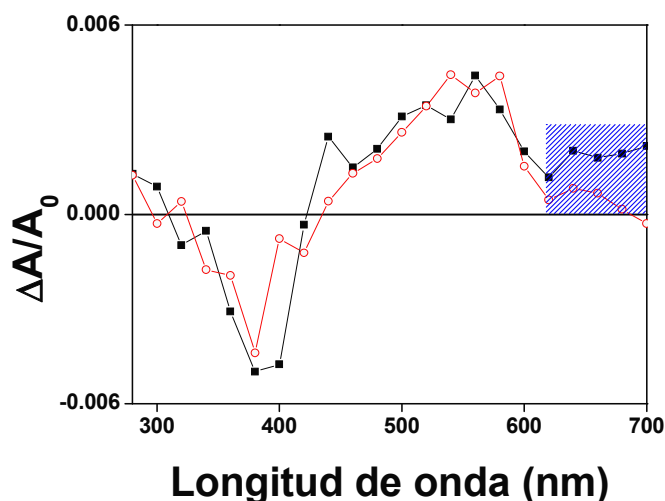
Los espectros de especie transitoria correspondiente a los copolímeros PF<sub>2</sub>Ox, PF<sub>3</sub>Ox y PF<sub>4</sub>Ox fueron muy similares (ver figura 4.6) y pueden ser interpretados asumiendo el mismo tipo de especies transitorias a los atribuidos al copolímero PF<sub>1</sub>Ox, es decir, (i) la fotogeneración de un estado excitado triplete con máximos de absorción característicos alrededor de 350 y 740 nm y que presentan un componente rápido en la cinética de desactivación que desaparece en unas decenas de  $\mu$ s, (ii) la presencia de polarónes cargados positivamente con dos máximos relativos en torno a 400 y 530 nm, y (iii) electrones solvatados con un inicio de absorción a 800 nm. Para estos tres copolímeros, ha sido posible resolver los espectros del polarón a escala de tiempos larga donde el triplete y los electrones solvatados han desaparecido (ver figura 4.6, el espectro registrado a 322  $\mu$ s tras excitación con el pulso del láser) de hecho los tiempos de vida de los electrones son significativamente más cortos que los de los polarones positivos, un hecho que puede entenderse fácilmente considerando la reactividad del benzonitrilo. Para estas tres muestras de copolímeros, el crecimiento de las señales correspondientes a los polarones registrada a 530 nm se observa igualmente en los primeros  $\mu$ s tras el pulso del láser (ver el perfil temporal de las señales en la figura 4.5), indicando que el estado excitado triplete contribuye de nuevo en la formación de los polarones.

Los estudios de fotólisis de destello láser del copolímero PFOxCz también muestra la generación del estado excitado triplete (bandas a 340 y 460 nm) electrones solvatados (inicio de la banda a 800 nm) y la señal correspondiente a los polarónes positivos. En este caso, sin embargo, la presencia del co-monómero Cz conduce a posiciones espectrales diferentes para el polarón. La figura 4.7 muestra los espectros ópticos de absorción resueltos en tiempo registrados para el copolímero PFOxCz bajo nitrógeno, como puede verse en esa figura, el espectro típico del polarón positivo observado para los copolímeros PF<sub>n</sub>Ox con bandas de absorción a 400 y 530 nm sufren un desplazamiento notable hacia el azul apareciendo a 380 nm con una absorción mucho más débil y ancha desde 600 a 780 nm. Este hecho indica que la presencia de una unidad fuertemente dadora de electrones como el Cz produce cambios significativos en el espectro óptico del polarón con carga positiva.

Igualmente el espectro de especie transitoria registrado para el copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx en una disolución de benzonitrilo purgada con nitrógeno puede ser interpretado como una combinación de las absorciones debidas al estado excitado triplete, al polarón y al electrón solvatado. La figura 4.8 presenta el espectro óptico de absorción registrado del copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx tanto bajo atmosfera de nitrógeno como en oxígeno. Este último gas es capaz de desactivar tanto el excitón triplete del copolímero como los

electrones solvatados, dejando el polarón cargado positivamente en el polímero como única especie la cual además aumenta su tiempo de vida, indicando que los procesos de recombinación de electrones y huecos constituye el proceso de desactivación que prevalece.

De hecho, un análisis detallado de los perfiles temporales de desaparición de las señales para el caso del copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx muestra que el decaimiento de la señal registrada a 500 nm es inhibida parcialmente por oxígeno en escalas de tiempo cortas (menor que 5  $\mu$ s) lo que permite concluir que una contribución menor de esta señal (entorno al 15%) cuantificar en base a la diferencia en la intensidad de la señal inmediatamente y transcurridos 500  $\mu$ s del pulso del láser corresponde al estado excitado triplete localizado en el copolímero. A tiempos más largos la señal transitoria correspondería exclusivamente al polarón positivo del copolímero.

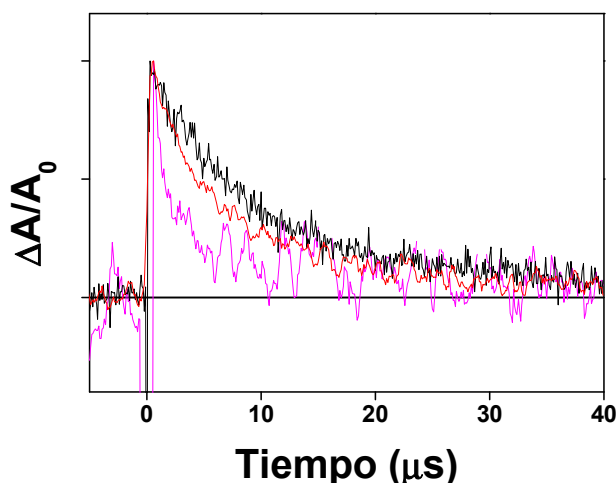


**Figura 4.8.** Espectros de absorción transitoria UV-Visible registrados para una disolución en benzonitrilo del copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx medido a 0,1  $\mu$ s después de un pulso de láser de 355 nm tras ser purgada la disolución exhaustivamente con nitrógeno (■) u oxígeno (○). Hay que notar que el purgado con oxígeno disminuye sencillamente la absorción en el límite de la región espectral y que corresponde a los electrones solvatados.

Los perfiles temporales de las señales transitorias para la serie de copolímeros fluoreno-oxadiazol se ajusta a una cinética de primer orden conteniendo uno o dos

términos. Los tiempos de vida de las señales correspondientes al estado excitado triplete, los polarones positivos y los electrones solvatados se recogen en la tabla 4.2. Aunque los valores de tiempo de vida de cada especie transitoria sufren variaciones dependiendo de la estructura del copolímero que son difíciles de racionalizar, se puede concluir en general que la especie transitoria de vida más larga es el polarón seguida por lo electrones solvatados.

La influencia de la concentración del copolímero en el rango  $2 \text{ gL}^{-1}$  sobre los perfiles temporales de la señal fue investigada para establecer la existencia o no de fenómenos de auto inhibición dependientes de la concentración. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 4.9 del copolímero PF<sub>4</sub>Ox tomado como ejemplo. Como puede verse en esa figura se observaron cambios en los perfiles temporales de las señales dependiendo de la concentración en el rango estudiado indicando que interacciones intermoleculares entre cadenas de polímero diferentes aumentan el tiempo de vida de la señal. Las constantes de velocidad disminuyen gradualmente desde  $3.98 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  para una concentración de  $2 \text{ gL}^{-1}$  a  $1.13 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  cuando la concentración del copolímero fue de  $6 \text{ gL}^{-1}$ . Aunque esta dependencia del perfil temporal con la señal con la concentración reduce la importancia de los datos indicados de la tabla 4.2, merece ser comentado que los tiempos de vida relativos de las tres especies transitorias principales siguen el orden comentado anteriormente.



**Figura 4.9.** Desaparición de la señal de especie transitoria registrada a 560 nm para concentraciones diferentes de PF<sub>4</sub>Ox. Los valores de de concentraciones de las trazas de arriba a abajo corresponden a  $6 \text{ gL}^{-1}$ ,  $2 \text{ gL}^{-1}$  y  $0.2 \text{ gL}^{-1}$ .

#### 4.2.3. Rendimientos cuánticos relativos de separación de carga.

---

Un punto de interés en la fotoquímica de los copolímeros fluoreno-oxadiazol ha sido determinar la eficiencia relativa de formación del polarón. Para discutir este punto disoluciones de los copolímeros de fluoreno con igual densidad óptica a 355 nm fueron sometidas a excitación con un pulso de láser de 355 nm de la misma potencia en todos los casos. El máximo de la señal registrado a 850 nm y correspondiente a los electrones solvatados fue usada para determinar cuantitativamente rendimientos de separación de carga. La hipótesis de partida es que la absorción molar de los electrones solvatados debe de ser la misma o muy similar para todas las disoluciones en benzonitrilo de la serie de copolímeros estudiadas. Estos datos de eficiencia relativa para la generación de electrones para cada copolímero se recogen en la tabla 4.3 y fueron determinadas midiendo en los espectros de especie transitoria la intensidad de la señal máxima medida para disoluciones en benzonitrilo purgadas con nitrógeno y que poseían una densidad óptica de 0.3. De acuerdo con estos valores los cuatro copolímeros PF<sub>n</sub>Ox exhiben eficiencias muy similares de separación de carga con una variación del 5 % en su  $\phi$  que cae dentro del error experimental. La eficiencia relativa más alta para el proceso de separación de carga fotoinducida fue determinada para el copolímero PFOxCz que resulta ser entorno a 1.5 veces mayor que la de los copolímeros PF<sub>n</sub>Ox. Esta mayor eficiencia para la separación de carga fotoinducida para el polímero PFOxCz está de acuerdo con la presencia en la estructura de unidades dadoras de electrones Cz que tras excitación tendrían una mayor tendencia a expulsar electrones formando los polarones correspondientes localizados sobre Cz. En contraste el rendimiento más bajo de separación de cargas se determinó para el copolímero PF<sub>3</sub>OxBPOx. Parece concluirse que las unidades octafluorobifenilo son las menos adecuadas para estabilizar los estados de separación de carga.

A fin de proporcionar una comparación adecuada, la tabla 4.3 también incluye los valores de máximos de variación de absorción relativa ( $\Delta A/A_0$ ) para las señales transitorias medidas a 530 y 380 nm para los copolímeros conteniendo unidades de Ox. Estas longitudes de onda estudiadas corresponden al máximo de absorción de los polarones que se forman de forma simultánea al electrón solvatado. A estas longitudes de onda la intensidad de la señal depende del rendimiento cuántico de formación del polarón (que debe coincidir con el rendimiento cuántico de formación del electrón solvatado) y de los coeficientes de extinción relativos de los polarones, que pueden variar de un copolímero al otro. Por esta razón la intensidad de la señal del polarón puede no seguir el orden ni la proporción que cuando se determina el rendimiento cuántico midiendo a 850 nm.

**Tabla 4.3. Rendimientos cuánticos relativos separación carga ( $\phi_e$ ) basados en los cambios relativos de absorbancia ( $\Delta A$ ) registrados a 850 nm (electrón solvatado) y cambio de intensidad relativa para la señal transitoria correspondiente al polarón.**

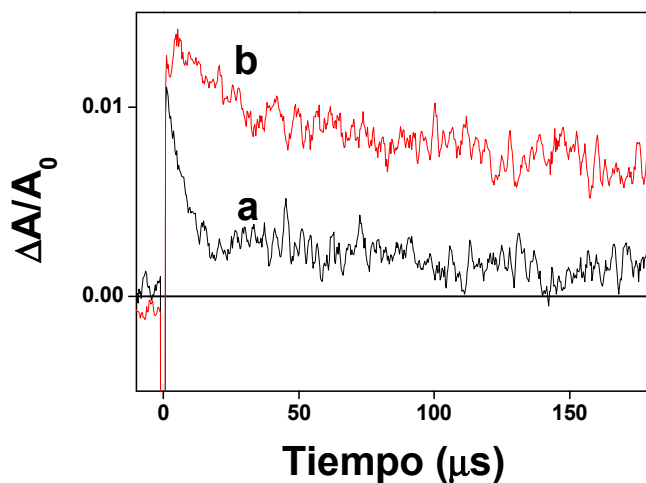
Copolímero	rel $\Delta A$ de polarón ( $\lambda$ 530 o 380 nm) (%)	rel $\phi_e$ ( $\lambda$ 850 nm) (%)
PF <sub>1</sub> Ox	46	68
PF <sub>2</sub> Ox	93	67
PF <sub>3</sub> Ox	100	72
PF <sub>4</sub> Ox	100	69
PFOxCz	45 <sup>a</sup>	100
PF <sub>3</sub> OxBPOx	31	100

<sup>a</sup> El espectro transitorio es significativamente diferente de esos del resto de la serie de PF<sub>n</sub>Ox

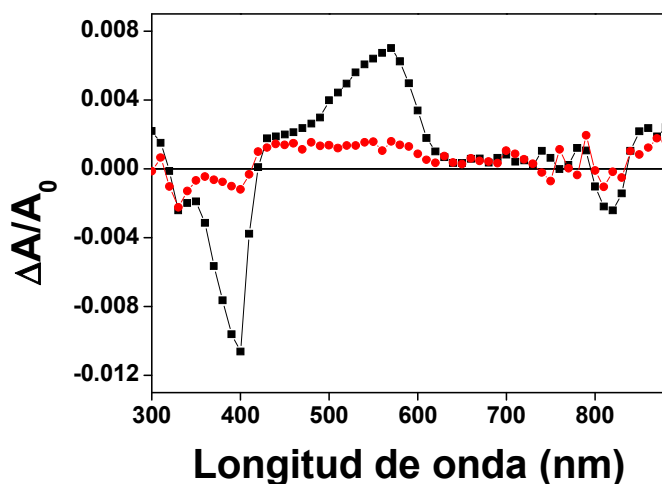
#### 4.2.4. Estudios de inhibición.

Las bandas de absorción de los espectros de especies transitorias se asignaron en base a experimentos de inhibición. Así, la adición de trietilamina (NEt<sub>3</sub>), un inhibidor de huecos positivos, produce la desaparición de las bandas a 400 y 530 nm, lo que está de acuerdo con la asignación de estas bandas al polarón positivo del copolímero. El hecho de que la señal transitoria no se ajuste a una cinética monoexponencial de primer orden no permite la determinación cuantitativa de la constante de inhibición. Es interesante hacer notar que las bandas atribuidas al excitón triplete y al electrón solvatado están todavía presentes cuando el polarón está totalmente inhibido NEt<sub>3</sub>. Más aún, la cinética de desaparición de los electrones solvatados se vuelve algo más lenta. Para ilustrar este punto la figura 4.10 proporciona una comparación de los perfiles temporales correspondiente a los electrones solvatados generados en la fotólisis de PF<sub>2</sub>Ox en ausencia y en presencia NEt<sub>3</sub>. Este punto de vida más largo de los electrones solvatados en presencia de NEt<sub>3</sub> indica que los electrones solvatados desaparecen, al menos en parte, por recombinación con el polarón.

Cuando los polarones son inhibidos por  $\text{NEt}_3$ , esta recombinación no puede tener lugar, lo que resulta en un tiempo de vida más largo.



**Figura 4.10.** Comparación de los perfiles temporales correspondientes al electrón solvatado registrado a 840 nm generados en la fotólisis de  $\text{PF}_2\text{Ox}$  ( $2\text{gL}^{-1}$ ) en: a) ausencia; b) presencia de trietilamina.



**Figura 4.11.** Espectros de absorción UV-Visible de especie transitoria de una disolución en benzonitrilo purgada con oxígeno del copolímero  $\text{PF}_2\text{Ox}$  ( $2\text{gL}^{-1}$ ) registrado 5 (■) and 19 (●)  $\mu\text{s}$  después de excitación con un pulso de láser de 355nm.



La inhibición por oxígeno de las especies transitorias formadas en la fotólisis de los copolímero fluoreno-oxadiazol también confirma la asignación de la señal a 340 y 740 nm, (excitón triplete) y la de 840 nm (electrones solvatados). Así, la presencia de oxígeno hace que la señal a 340 y 740 nm desaparezca, mientras que la señal registrada a 840 nm se vuelve más rápida. La figura 4.11 muestra el espectro de especie transitoria registrado para PF<sub>2</sub>Ox medido tras la purga con oxígeno. Como puede verse en esa figura 4.11, sólo se observa la señal correspondiente al polarón cuando se registra el espectro unos pocos  $\mu$ s tras el pulso del láser en esas condiciones. Los copolímeros PF<sub>3</sub>Ox y PF<sub>4</sub>Ox se comportan exactamente igual que el PF<sub>2</sub>Ox que se acaba de comentar. Es interesante indicar que el perfil temporal de los polarones en presencia de oxígeno se convierte en una monoexponencial con tiempo de vida variando entre 6.1 y 9.6  $\mu$ s dependiendo del copolímero. Esto significa que el componente de tiempo de vida más largo observado en los experimentos de destello láser del copolímero PF<sub>n</sub>Ox bajo atmosfera de nitrógeno desaparece en presencia de oxígeno y la desaparición cinética cada vez más rápida. Hemos racionalizado esta desaparición más rápida del polarón en presencia de oxígeno considerando que los polarones pueden reaccionar con oxígeno o con el superóxido (formado por el atrapamiento del electrón por oxígeno) conduciendo a la degradación parcial del copolímero. Sin embargo el tiempo de vida del polarón medido tras purgar la disolución con oxígeno puede corresponder probablemente a la reacción del polarón con oxígeno y/o superóxido lo que conduce a su degradación en lugar de a la combinación de cargas.

#### 4.3. CONCLUSIONES

En el presente capítulo hemos realizado medidas fotofísicas para una serie de 6 copolímeros de fluoreno conteniendo varios porcentajes de 1,3,4-oxadiazol y que han sido sintetizados en el grupo del doctor Ding en el National Research Council de Canadá. Hemos observado que los copolímeros PF<sub>2</sub>Ox, PF<sub>3</sub>Ox y PF<sub>4</sub>Ox presentan propiedades fotofísicas idénticas, algo diferentes del homólogo PF<sub>1</sub>Ox debido a la diferencia en porcentaje de fluoreno. Además estos 4 copolímeros se comportan de una forma sensiblemente diferente a los otros dos miembros de la serie, PFOxCz y PF<sub>3</sub>OxBPOx.

Con respecto a la fluorescencia se observó una ligera disminución en el rendimiento cuántico de emisión y un tiempo de vida más corto para el PF<sub>1</sub>Ox con respecto a los PF<sub>n</sub>Ox. También se observó para este copolímero PF<sub>1</sub>Ox un pequeño desplazamiento hacia el azul en los espectros de absorción y emisión. Los cambios más destacables

ocurrieron cuando Cz o BP estuvieron presentes en el copolímero ya que se observaron longitudes de ondas de emisión más largas y tiempos más largos para el PFOxCz mientras que PF<sub>3</sub>OxBPOx mostró dos máximos de emisión con un rendimiento cuántico notablemente bajo.

Las señales transitorias registradas mediante la técnica de fotólisis por destello láser fueron similares para todos los copolímeros fluoreno-oxadiazol y se caracterizan por la presencia de un excitón triplete, polarones cargados positivamente y electrones solvatados. De nuevo los copolímero PF<sub>n</sub>Ox (n=2, 3 o 4) exhiben espectros de especies transitorias y perfiles temporales de desaparición de señal casi coincidentes, observándose cambios significativos en el espectro de PFOxCz.

Los datos fotofísicos obtenidos para esta serie de 6 copolímeros resultan de utilidad para predecir y anticipar el comportamiento optoelectrónico de los copolímeros de fluoreno, los cuales se esperan que sean prácticamente idénticos para los copolímeros PF<sub>n</sub>Ox. Estos datos muestran que la presencia de unidades Cz y Ox ejerce una profunda influencia en las propiedades de estos copolímeros como resultado de variaciones importantes en los procesos de eficiencia de separación de carga.

### Referencias bibliográficas.

- [1] Cho, N. S.; Hwang, D.-H.; Jung, B.-J.; Lim, E.; Lee, J.; Shim, H.-K. *Macromolecules* **2004**, 37, 5265-5273.
- [2] Huang, F.; Hou, L. T.; Wu, H. B.; Wang, X. H.; Shen, H. L.; Cao, W.; Yang, W.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 9845-9853.
- [3] Nelson, J. C. *Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 87.
- [4] Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Science* **1998**, 280, 1741-1744.
- [5] Hwang, D. H.; Kim, S. K.; Park, M. J.; Lee, J. H.; Koo, B. W.; Kang, I. N.; Kim, S. H.; Zyung, T. *Chem. Mater* **2004**, 16, 1298-1303.
- [6] Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2411-2425.

- [7] Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, 401-685.
- [8] Street, R. A.; Salleo, A. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 2887-2889.
- [9] Peng, Q.; Lu, Z.-Y.; Huang, Y.; Xie, M.-G.; Han, S.-H.; Peng, J.-B.; Cao, Y. *Macromolecules* **2003**, 37, 260-266.
- [10] Li, Y.; Ding, J.; Day, M.; Tao, Y.; Lu, J.; D'Iorio, M. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 2165-2173.
- [11] Liu, X.-M.; He, C.; Hao, X.-T.; Tan, L.-W.; Li, Y.; Ong, K. S. *Macromolecules* **2004**, 37, 5965-5970.
- [12] Liu, B.; Yu, W. L.; Lai, Y. H.; Huang, W. **2000**, 8945-8952.
- [13] Tang, R.; Tan, Z. a.; Li, Y.; Xi, F. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 1053-1061.
- [14] Yang, R.; Tian, R.; Yan, J.; Zhang, Y.; Yang, J.; Hou, Q.; Yang, W.; Zhang, C.; Cao, Y. *Macromolecules* **2004**, 38, 244-253.
- [15] de Miguel, M.; Ferrer, B. n.; Teruel, L.; Garcil a, H.; Jin, Y.; Li, Y.; Ding, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 8471-8477.
- [16] Ding, J.; de Miguel, M.; Lu, J.; Tao, Y.; Garcil a, H. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 5168-5173.
- [17] Ding, J.; Qi, Y. *Macromolecules* **2007**, 41, 751-757.
- [18] Murov, S. L. C., I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry; Marcel Dekker: New York* **1993**.
- [19] Montes-Navajas, P.; Garcia, H. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 2034-2038.



# CAPÍTULO 5.

## RESPUESTA RÁPIDA Y ELEVADO CONTRASTE ELECTROCRÓMICO POR REDUCCIÓN DE UN COPOLÍMERO FLUORENO-OXADIAZOL

<b>5.1. INTRODUCCIÓN</b>	107
<b>5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
5.2.1. Propiedades electrocrómicas del PF <sub>4</sub> Ox.	109
5.2.2. Estudios de destello láser.	113
5.2.3. Degradación del copolímero PF <sub>4</sub> Ox durante ciclado electrocrómico.	114
5.2.4. Aparición de picos rédox reversibles durante los ciclos del voltametría.	117
<b>5.3. CONCLUSIONES</b>	120
<b>5.4. Referencias bibliográficas.</b>	121



## 5.1. INTRODUCCIÓN

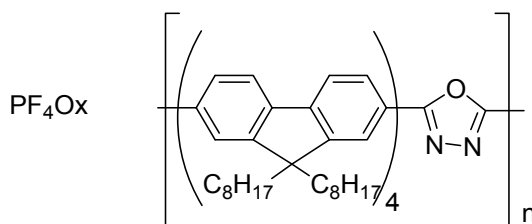
---

Los materiales electrocrómicos poseen la capacidad de cambiar su color de forma reversible según su estado de oxidación. Estos materiales han sido ampliamente estudiados debido a las numerosas aplicaciones que pueden derivarse de esta propiedad tales como ventanas inteligentes <sup>1-3</sup>, pantallas electrocrómicas <sup>4,5</sup>, interruptores ópticos <sup>6</sup>, por mencionar alguna de ellas. Entre los diferentes tipos de materiales electrocrómicos, los polímeros conjugados tales como los poli(3-alquiltiofeno) y los poli(3,4-alquililenedioxitiofeno) han atraído una considerable atención por la posibilidad de fabricar dispositivos electrocrómicos flexibles de elevada área <sup>7-15</sup>. Además los polímeros conjugados poseen un bajo voltaje de operación, un tiempo corto de respuesta, una alta flexibilidad para ajustar el color y un buen contraste <sup>16-21</sup>. Aunque la propiedad electrocrómica puede manifestarse tanto en la oxidación como en la reducción electroquímica <sup>3</sup>, la mayoría de las aplicaciones se basa en la oxidación de polímeros conjugados ricos en electrones tales como derivados del politiofeno, policarbazol y politrifetilamina <sup>7-19,22-24</sup> debido a su mayor movilidad de las cargas y a la alta estabilidad del estado oxidado. Sólo un número limitado de materiales poseen un cambio de color por reducción electroquímica <sup>3,20,21</sup>. Por otra parte, la mayoría de los polímeros conjugados para los que se ha descrito un comportamiento electrocrómico tienen una anchura de banda

estrecha y a menudo presentan color en su estado neutro que desaparece en su estado oxidado. Desgraciadamente, el contraste del cambio de color es este tipo de materiales es más bajo que el de aquellos cuyo estado neutro es el incoloro.

Recientemente se ha descrito, que los copolímeros del 9,9-dioctilfluoreno y oxadiazol poseen un cambio así, un cambio de color que presenta un elevado contraste. Cuando una película de copolímero se reduce en una celda electroquímica, el color del polímero cambia de incoloro a rojo. El homopolímero correspondiente poli(9,9-dioctilfluoreno) (PF) es un polímero deficiente de electrones, que ha sido estudiado ampliamente por sus aplicaciones en dispositivos emisores de luz, y que muestran una cierta inestabilidad por calentamiento al aire o cuando se encuentra operando en dispositivos emisores. Se acepta que la inestabilidad es causada por la formación de grupos carbonílicos en la posición 9 del anillo de fluoreno cuando este se somete a oxidación foto o electroquímica<sup>25-30</sup>. Se ha descrito que el grupo carbonilo o fluorenona actúan como centros defectuosos y se forman facialmente en los estados de separación de carga que aparecen durante la aparición de un dispositivo emisor de luz<sup>29,30</sup>. Estudios previos, llevados a cabo en el grupo del doctor Ding, han mostrado que unidades de 1,3,4-oxadiazol actúan como estructuras fuertemente aceptoras de electrones cuando forman parte de copolímeros de fluoreno, y tendrían un papel beneficioso estabilizando procesos de separación de carga en el polímero<sup>31,32</sup>. Los copolímeros donde alterna unidades de fluoreno y oxadiazol con una relación oxadiazol/fluoreno entre 1/2 y 1/4, exhiben una estabilidad mucho mayor durante el calentamiento térmico y la reducción electroquímica.

En el presente capítulo, se describen los resultados de las propiedades electroquímicas de un polímero alternante donde la unidad de repetición posee cuatro grupos 9,9-dioctilfluoreno y un anillo de oxadiazol (PF<sub>4</sub>Ox), cuya estructura se muestra en el esquema 5.1, así como la degradación de este copolímero tras su empleo en ciclos electrocrómicos.



**Esquema 5.1.** Estructura química del copolímero estudiado.

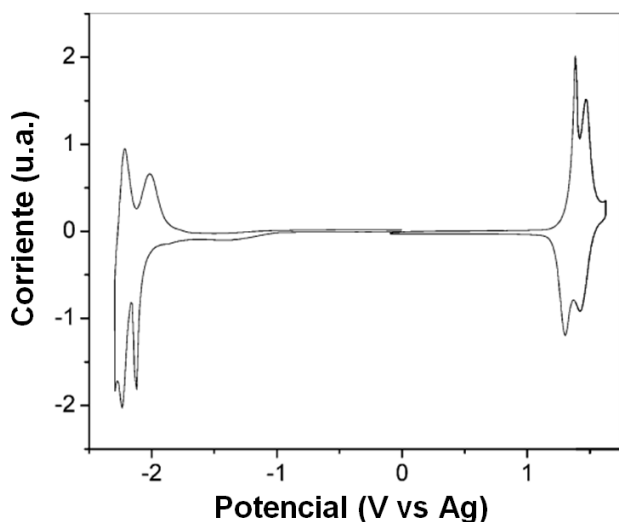


## 5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 5.2.1. Propiedades electrocrómicas del PF<sub>4</sub>Ox.

Como muestra la figura 5.1, una película de PF<sub>4</sub>Ox presenta voltamogramas cíclicos (CV) estables con procesos altamente reversibles de reducción y oxidación. Cuando la película dispuesta sobre un electrodo de Platino sufre procesos de dopaje n y p separados de forma independiente, las curvas CV no presentan cambio alguno en 10 ciclos consecutivos, indicando la alta estabilidad del copolímero PF<sub>4</sub>Ox en las condiciones CV. Tanto los procesos de oxidación como los de reducción de las películas, presentan dos parejas de ondas con potenciales de semionda de -2.06 y -2.22 V para la reducción, y 1.34 y 1.45 V para la oxidación. Las parejas de picos a -2.22 y 1.34 V poseen posiciones similares a las descritas para el homopolímero de fluoreno<sup>32</sup>. Por consiguiente, estos picos pueden ser atribuidos a la inyección de electrones y huecos en las unidades de fluoreno respectivamente. En vista del comportamiento del polifluoreno, las otras dos parejas redox a -2.06 y 1.45 V se atribuyen a la inyección de electrones y huecos en las unidades Ox. Debido al carácter fuertemente atractor de electrones de las unidades Ox, estas pueden ser reducidas a valores de potencial menos negativos, pero solo pueden ser oxidadas a valores más positivos. La anchura de banda en los orbitales frontera del copolímero puede ser estimada a partir de la diferencia de los valores de inicio del pico de oxidación y reducción, que se estimó en 3.05 eV. Este valor es más bajo que el del homopolímero relacionado, el cual posee una anchura de banda en las mismas condiciones de 3.33 eV<sup>32</sup>. La disminución de la anchura de banda del copolímero es debida a la existencia de unidades Ox en la cadena principal. Estas unidades actúan como centros fuertemente aceptores de electrones reduciendo la energía del nivel del orbital molecular no ocupado más bajo (LUMO) desde -2.25 a -2.49 eV, mientras que la energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) permanece prácticamente inalterada (5.58 frente 5.54 eV).

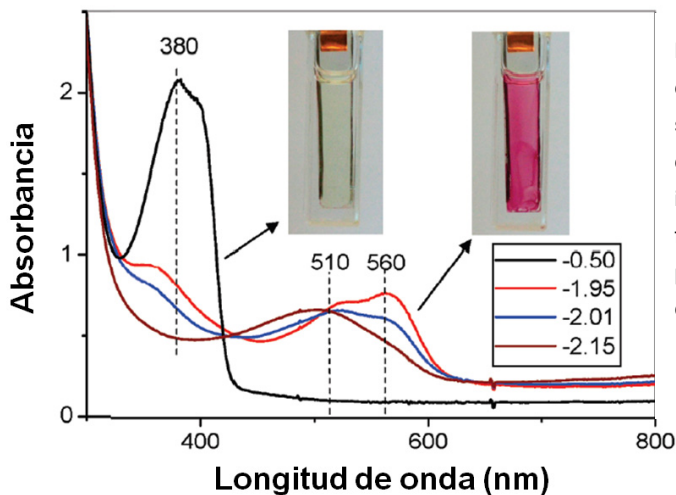


**Figura 5.1.** Voltamograma cíclico registrado para una película de copolímero  $\text{PF}_4\text{Ox}$ , que fue preparada por recubrimiento de un disco de platino que actúa como electrodo, mediante una disolución del copolímero en tolueno. El CV se registró en una disolución 0.1 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  en acetonitrilo a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Los potenciales se midieron relativos a un hilo de plata que actúa como quasiaelectrodo.

Cuando una película de copolímero  $\text{PF}_4\text{Ox}$  se carga con electrones en el proceso de dopaje n, la película se vuelve de transparente a roja y se vuelve de nuevo completamente transparente, cuando la película vuelve a perder los electrones. Esta propiedad electrocrómica se estudio además por medio de espectroscopia de absorbancia acoplada con técnicas electroquímicas, realizando un barrido de potencial por saltos ("step scan") de la película de copolímero, recubriendo un electrodo ITO ( $5 \times 25 \text{ mm}^2$  de área de recubrimiento) mediante la combinación de un potenciostato y de un espectrómetro UV-Visible. En este caso, se usó una configuración de tres electrodos, a fin de aplicar un potencial a la película de copolímero. Durante los ensayos, los espectros de absorción fueron registrados mediante el espectrofotómetro. La figura 5.2 presenta una serie de espectros típicos de estas medidas.

Cuando el potencial fue  $-0.5 \text{ V}$ , el copolímero  $\text{PF}_4\text{Ox}$  se encuentra en su estado neutro, donde la capa presenta un pico de absorción en la región UV con un pico centrado a  $380 \text{ nm}$ . Esta capa delgada no muestra ninguna absorción en la zona del visible. Cuando la película se carga con electrones a  $-1.59 \text{ V}$ , la intensidad del pico en la región del UV disminuye significativamente, y un nuevo pico que presenta un hombro emerge en la región visible con máximos relativos  $510 \text{ nm}$  y  $560 \text{ nm}$ . Cuando el potencial disminuye a  $-2.01 \text{ V}$ , la absorbancia a  $560 \text{ nm}$  disminuye, mientras que el pico a  $510 \text{ nm}$  permanece inalterable. Con el potencial a  $-2.15 \text{ V}$ , el pico a  $560 \text{ nm}$  disminuye en intensidad de manera significativa, al mismo tiempo que el pico a  $510 \text{ nm}$  se desplaza ligeramente a longitudes de onda más cortas con una intensidad constante frente al tiempo. Basándonos en los datos

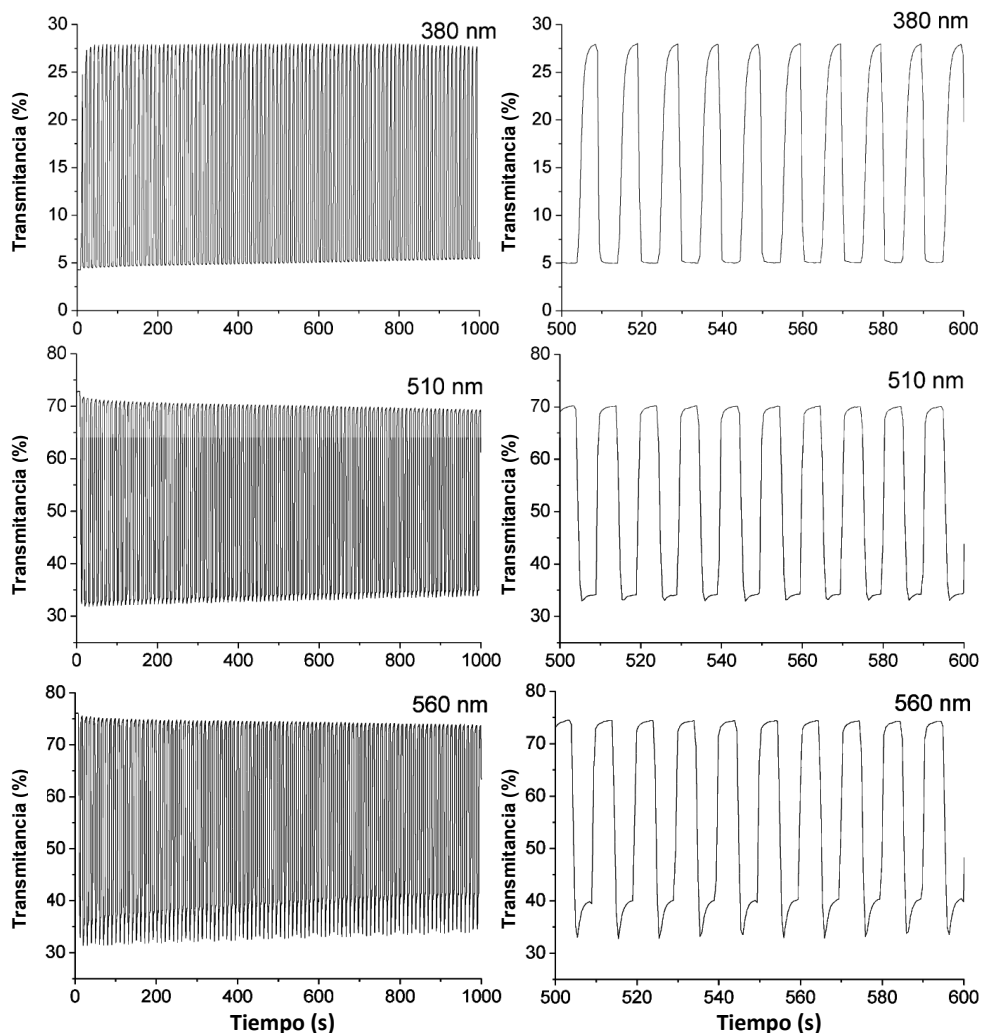
de voltametría cíclica mostrados en la figura 5.1, una posible explicación a estos hechos, es que el pico a 560 nm esté asociado con el polarón localizado en los segmentos oxadiazol y el pico a 510 nm esté relacionado con el polarón en el segmento de fluoreno.



**Figura 5.2.** Espectro UV-Vis de una película de  $\text{PF}_4\text{Ox}$  sobre un electrodo de ITO a diferentes potenciales según lo indicado en la figura medidos frente a un electrodo de hilo de plata que actúa como quasireferencia.

Cuando el potencial se cambió desde -0.5 a -1.95 V, la película de copolímero cambió de incolora a roja. Este color permaneció cuando el potencial cambió entre -1.95 y -2.20 V cuando se aplicaron ciclos de potencial de onda cuadrada ("square-wave") entre -0.5 y 2.01 V al copolímero, la película exhibió un alto contraste en el cambio de la transmitancia ( $\Delta T$  %) hasta el 37% y 43%, a 510 y 560 nm respectivamente, tal y como muestra la figura 5.3. El tiempo requerido para el cambio de color, definido como el tiempo necesario para alcanzar el 90% del cambio completo de absorbancia tras el cambio en el potencial, fue estimado de los perfiles de absorbancia, siendo 1.1 s para alcanzar coloración y de 1.0 s para el blanqueo. La figura 5.3 muestra que cuando el potencial sobre la película se mantiene a -2.01 V, la transmitancia de la capa a 560 nm disminuye alrededor del 7 %, mientras que la transmitancia a 510 nm permanece inalterada. Este cambio a 560 nm está relacionado con la conversión de los estados con carga que se han indicado al comentar la figura 5.2 y atribuidos a la recolocación de los electrones en unidades oxadiazol o fluoreno. En la etapa inicial, cuando el potencial se encuentra a -2.01 V, el polarón localizado sobre el segmento Ox correspondiente a un par redox situado a -2.06 V, se formaría en primer lugar y correspondería a uno de los espectros de la figura 5.2. Cuando la formación de este polarón se satura, el polarón localizado en el fluoreno, y al cual le

corresponde un potencial rédox de -2.22 V, empieza a aparecer y consiguientemente la absorción cambia gradualmente tal como indica la figura 5.2. Esta variación y diferente localización del polarón, da lugar a una disminución de la absorción a 560 que resulta evidente comparando las intensidades a 560 de los espectros mostrados en la figura 5.2.

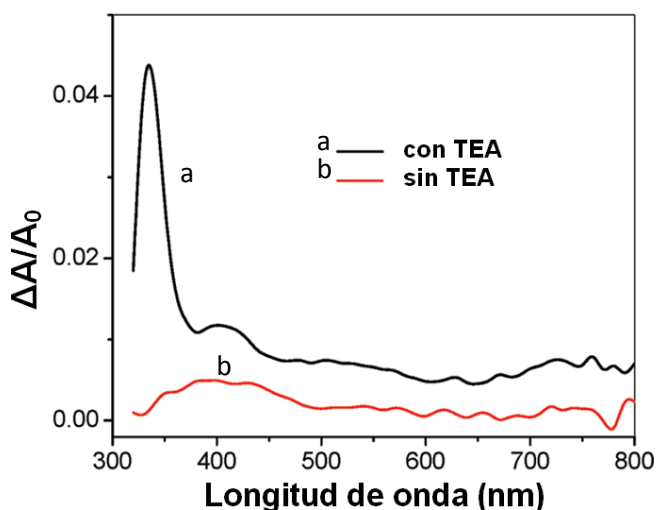


**Figura 5.3.** Valores de transmitancia del copolímero PF4Ox depositado sobre un electrodo de ITO y en contacto con un electrolito 0.1 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  disuelto en acetonitrilo cuando se aplica un potencial de onda cuadrada que varía entre -0.5 y -2.0 voltios en un tiempo por ciclo de 10 segundos. El área del polímero fue de  $5 \times 25 \text{ mm}^2$ .

En la figura 5.3 muestra la variación en  $\Delta T\%$  cuando aumenta el número de ciclos entre los estados neutros y cargados negativamente. Esta figura 5.3 muestra que la película de copolímero PF<sub>4</sub>Ox presenta una alta estabilidad durante los procesos electroquímicos. En 100 ciclos, el valor de  $\Delta T\%$  disminuye solo un 4.3 % a 380 nm y alrededor del 9% midiendo a 510 y 560 nm. La pérdida de  $\Delta T\%$  en 500 ciclos para todos los picos es inferior al 30%, lo que indica una estabilidad notable.

### 5.2.2. Estudios de destello láser.

A fin de obtener información adicional sobre la variación de los espectros de absorción UV-Visible de la capa de copolímero cuando esta se somete a procesos electroquímicos de carga y descarga, llevamos a cabo un estudio mediante la técnica de destello láser para disoluciones del copolímero PF<sub>4</sub>Ox en benzonitrilo, en presencia y ausencia de un dador de electrones como la trietilamina (TEA). Los espectros de absorción de especie transitoria, registrados 2.5  $\mu$ s tras excitación con un pulso de láser 355 nm de una disolución de PF<sub>4</sub>Ox en benzonitrilo purgada con nitrógeno se muestra en la figura 5.4.



**Figura 5.4.** Espectro de absorción transitoria UV-Visible de una disolución de PF<sub>4</sub>Ox en benzonitrilo purgada en N<sub>2</sub> registradas a 2.5  $\mu$ s después de la excitación con láser de 355nm en presencia (a) y ausencia (b) de TEA.

La figura 5.4, muestra un cambio significativo en el espectro de especie transitoria según esté presente o ausente TEA. En particular, un pico intenso que aparece a 340 nm cuando la irradiación se lleva a cabo en presencia de TEA, no se observa cuando esta especie se encuentra ausente. Un ensayo adicional reveló, que este pico a 340 nm desaparece de nuevo, incluso en presencia de TEA, cuando la disolución es purgada con oxígeno, indicando que este pico puede ser fácilmente inhibido con oxígeno. Es digno de hacer notar que este espectro de especie transitoria con un pico agudo a 340 nm es diferente del espectro óptico registrado en una celda electroquímica cuando se carga el copolímero PF<sub>4</sub>Ox con electrones, a un potencial de -1.95 V. Por consiguiente, asignamos este pico al excíplejo en el estado no relajado del polarón PF<sub>4</sub>Ox<sup>-</sup> negativamente cargado, asociado con el catión radical positivo del trietilamonio. Este excíplejo se formaría por transferencia electrónica desde la TEA hacia el estado excitado del PF<sub>4</sub>Ox. La inhibición de este pico por oxígeno apoya esta asignación. Es sabido que el oxígeno puede actuar como aceptor de electrones, inhibiendo fácilmente polarones cargados negativamente<sup>29,30</sup>. Este excíplejo sería sensible a la presencia de oxígeno. Debido a la longitud de onda corta de este pico, esta absorción transitoria podría corresponder principalmente al polarón negativo en estado no relajado. Tendría la carga localizada en la unidad de monómero donde el electrón ha sido transferido e interaccionando fuertemente con el catión radical del trietilamonio. Este excíplejo no relajado constituido por el polarón negativo y el catión radical del trietilamonio, sufriría relajación en escala de tiempos más largas a un polarón equilibrado cuyo espectro debería ser similar al registrado mediante la técnica electroquímica a potenciales de -1.95 V (figura 2 curva roja). Aunque el espectro transitorio mostrado en la figura 4 se registró a 2.5 μs tras el pulso de láser, ese espectro no muestra cambios significativos cuando se registra 400 μs tras el pulso del láser, que constituye el tiempo más largo accesible por nuestro equipo de destello láser de nanosegundos. Este hecho indicaría que la equilibración del excíplejo es relativamente lenta, lo que estaría de acuerdo con la naturaleza polimérica de PF<sub>4</sub>Ox. Además de la observación de una inhibición completa del polarón negativo no relajado, la reacción con oxígeno podría indicar que cuando la carga negativa está localizada en unas pocas unidades de monómero la especie resultante es muy vulnerable al ataque por oxígeno pudiendo causar su degradación.

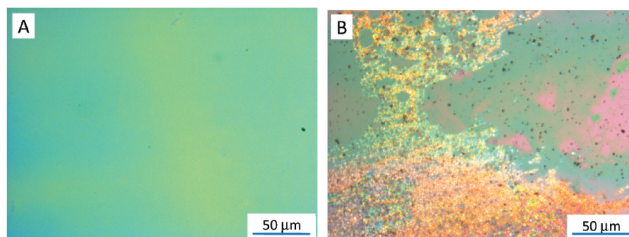
### 5.2.3. Degradación del copolímero PF<sub>4</sub>Ox durante ciclado electrocrómico.

---

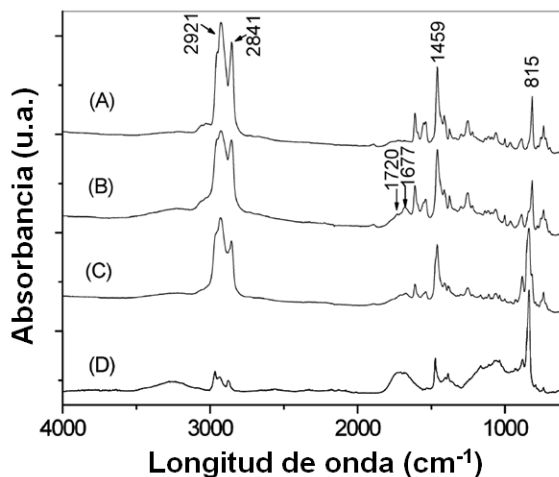
Es comúnmente aceptado que, la disminución en la variación relativa de transmitancia durante el ciclado electroquímico de la película de copolímero está asociada con la degradación del copolímero en el estado de carga. La mayoría de los polímeros conjugados en estado cargado son altamente reactivos y pueden sufrir degradación por reacción con oxígeno o humedad del ambiente. Un examen cuidadoso mediante microscopía óptica de la película de PF<sub>4</sub>Ox sobre el electrodo de ITO antes y después del ciclo electrocrómico, reveló que la capa sufre algún daño tras 500 ciclos electroquímicos, donde el potencial varía con ondas cuadradas. Esta película se prepara sumergiendo un vidrio de ITO (5x25 mm<sup>2</sup> de superficie) en una disolución del copolímero PF<sub>4</sub>Ox en benzonitrilo, con lo que resultan espesores entorno a 110 nm con una desviación inferior al 20%. La imagen de microscopía óptica de la película se muestra en la figura 5.5A y en ella puede verse la uniformidad de la capa sobre la que sobresalen algunas partículas de polvo. Tras 500 ciclos electrocrómicos se puede observar a simple vista, que entorno al 20-30 % de la película, se vuelve blanca con una textura porosa, mientras que otras partes permanecen transparentes. La imagen de microscopía óptica mostrada en la figura 5.5B revela, que el área “blanca” se ha convertido en una película porosa, pero el área transparente está también ligeramente dañada con la aparición de agujeros y una reducción de espesor en algunas áreas, lo que produce inhomogeneidad en el color de la película.

Los espectros de infrarrojo de la película de polímero inicial, así como los de los materiales sacados del área transparente y el área porosa de la capa polimérica tras múltiples ciclos y el del material presente en la disolución electrolítica que es extraído por tolueno se compara en la figura 5.6. El espectro de infrarrojo del copolímero PF<sub>4</sub>Ox presenta en el espectro de infrarrojo tres bandas características. La banda a 2921 y 2841 cm<sup>-1</sup> es debida al modo de vibración de alargamiento de los enlaces C-H alifáticos. La banda a 1459 cm<sup>-1</sup> es atribuida a la vibración de alargamiento de los dobles enlaces C-C aromáticos y una banda característica de la vibración en polifluorenos aparece a 815 cm<sup>-1</sup>. Una banda débil adicional, que aparece 1720 cm<sup>-1</sup> acompañada por otro pico ligeramente más intenso 1671, 1677 cm<sup>-1</sup>, se desarrolla en la película tras los ciclos electroquímicos. La banda a 1720 cm<sup>-1</sup> se atribuye al modo de vibración de alargamiento del grupo C=O en la unidad de fluorenona en el polímero<sup>25-28</sup>. Se ha descrito, que los defectos debidos a la formación de fluorenona pueden producirse en polímeros de fluoreno mediante procesos foto y termoquímicos y durante la inyección de carga, cuando los dispositivos emisores de luz conteniendo fluoreno están en operación<sup>25-30</sup>. Se ha observado que el espectro de

infrarrojo del material del área porosa que se forma durante el ciclado electroquímico presenta una intensidad similar del pico de fluorenona que los materiales del área transparente mientras que las especies orgánicas presentes en el electrolito poseen la banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$  mucho más pronunciada.



**Figura 5.5.** Imágenes de microscopia óptica de un película de copolímero dispuesta sobre un ITO A (antes) y B (después) de 500 ciclos electroquímicos entre -0.5 y -2.0 voltios frente electrodo de plata.



**Figura 5.6.** Espectros de infrarrojo del copolímero PF<sub>4</sub>Ox antes (A) y después (B-D) de 500 ciclos electrocíclicos entre -0.5 y -2.0 voltios frente al electrodo de referencia de plata. El espectro B se ha registrado sobre un área transparente del electrodo, el espectro C sobre un área blanca con aparente porosidad y el espectro D corresponde al material presente del electrolito y que se extrae mediante tolueno.



Estos datos espectroscópicos, indican que durante los ciclos electroquímicos, el copolímero sufre degradación con formación de unidades de fluorenona y fragmentos con alto contenido en fluorenona acaban disolviéndose en la disolución electrolítica produciendo el deterioro de la película. Comparando los espectros de infrarrojo presentados en la figura 5.6, se observa que la banda a de vibración de alargamiento de los enlaces C-H alifáticos del copolímero tras el estudio electroquímico, se vuelven considerablemente más débiles. Esta banda es aún mucho más débil en el material degradado que para del polímero a la disolución. Este resultado es consistente con la formación de unidades de fluorenona, lo que origina la pérdida de los dos grupos octilo presentes en el carbono puente entre los dos anillos aromáticos. La posición del pico a  $815\text{ cm}^{-1}$  del copolímero del área transparente no se encuentra aparentemente afectado por los ciclos electroquímicos. Pero esta banda en el espectro del material en la zona porosa o lixiviada a la disolución se desplaza a frecuencias más altas entorno a  $833\text{ cm}^{-1}$ , lo que correspondería a cadenas poliméricas más cortas que las del polímero original y con un mayor contenido en fluorenona tal como ha sido descrito en la literatura <sup>26</sup>.

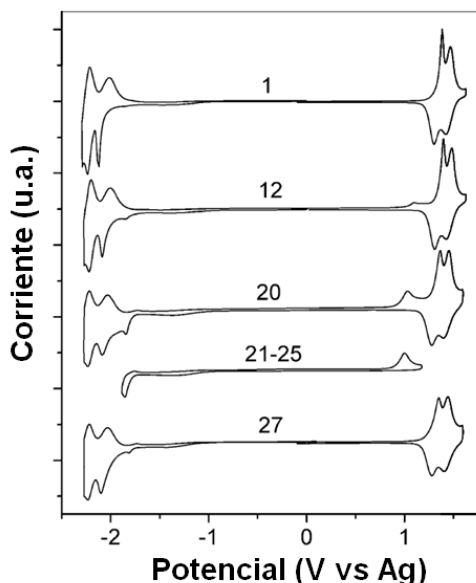
Estos resultados, indican que la degradación del copolímero es más severa en aquellas áreas donde la película presenta una zona porosa, que aquellas en las que posee un área transparente. Por otra parte, la otra banda de vibración de tensión del grupo carbonilo a mayor frecuencia y que se sitúa a  $1667\text{ cm}^{-1}$ , ha sido observada en todas las muestras tras el test electroquímico. Esta banda se atribuye a estructuras tipo quinona. Todos los resultados parecen indicar, que los defectos ceto y quinonas se forman durante los ciclos electroquímicos en el carbono en la posición 9 y en los carbonos aromáticos de la unidad de fluorenona, respectivamente.

#### **5.2.4. Aparición de picos rédox reversibles durante los ciclos del voltametría.**

---

La estabilidad del copolímero durante la reducción y oxidación electroquímica, se examinó por voltametría cíclica de una película de copolímero PF<sub>4</sub>Ox, recubriendo un disco de platino que actúa como electrodo de trabajo. Como se mencionó anteriormente, las capas finas de copolímero exhibieron una alta estabilidad durante barridos múltiples independientes de oxidación y reducción. Se observó una muy pequeña pérdida de corriente con una disminución de transmitancia relativa ( $\Delta T\%$ ) también muy pequeña cuando las películas de copolímero se someten a ciclos electroquímicos de onda cuadrada.

Sin embargo cuando la película de copolímero se somete a ciclos consecutivos de voltametría en el rango de potenciales disponibles, incluyendo procesos de reducción y oxidación entre -2.3 y 1.6 voltios, aparece un nuevo par de picos electroquímicos junto con



**Figura 5.7.** Voltamogramas cíclicos registrados para una película de copolímero PF4Ox depositada sobre un disco de platino y en contacto con una disolución 0.1 M Bu4PF6 en acetonitrilo como electrolito. La velocidad de barrido es de 50 mv/s. los potenciales indicados son relativos a un hilo de plata que actúa como electrodo de referencia. El número indicado sobre cada curva indica el número de barrido consecutivo al que corresponde el voltamograma. La muestra fue en primer lugar medida para ciclos separados de dopaje n y p (10 ciclos cada uno) y a continuación se lleva a cabo el barrido en todo el rango de potenciales entre -2.3 y 1.6 voltios (ciclos 10-20). Un par de picos interiores se van desarrollando durante los barridos amplios de potencial y permanecen inalterados si la muestra se estudia sólo en la región entre los picos internos (ciclos 21-25). Los picos internos desaparecen si el barrido se cambia de nuevo a los procesos separados de dopaje n y p.

las parejas rédox correspondientes a la reducción y a la oxidación. Este comportamiento se muestra en la figura 5.7, donde se indica igualmente el número de ciclos. Cuando el estudio se comienza con barridos separados para los procesos de reducción y oxidación, las curvas de voltametría cíclica no muestran cambios notables en 10 ciclos. A partir del ciclo undécimo, la película del copolímero se estudio en el rango completo de potenciales. En estas condiciones un nuevo par de picos internos empiezan a desarrollarse a -1.84 y 1.03 v. La corriente asociada con estos picos internos aumentó gradualmente con el número de ciclos, y fue acompañado por un descenso gradual en la intensidad de corriente de las parejas rédox principales para los procesos de reducción y oxidación. Este proceso de disminución en la intensidad de picos fue más pronunciado que la disminución de corriente cuando se lleva a cabo ciclos separados para los procesos de reducción y oxidación (curvas 1 al 10). Cuando los ciclos se llevaron a cabo en el rango completo de potenciales que engloban los picos internos de aparición gradual (ciclos 21, 25), estos picos permanecen reversibles con una intensidad constante durante los ciclos. Es digno de mencionar, que cuando los barridos electroquímicos fueron invertidos para barrer

separadamente procesos de reducción u oxidación los nuevos picos formados desaparecieron completamente tras un solo barrido, y la forma de la curva de voltametría cíclica volvió a ser la que se observó antes del comienzo de los barridos en el rango completo de potenciales. Sin embargo, la corriente de los procesos redox no se recuperó completamente y permaneció en el mismo valor que para el último ciclo para el rango completo (ciclo n 20). El barrido en la región de potenciales comprendida entre los picos de oxidación y reducción más próximos, da lugar a la misma curva que la indicada en la figura para los ciclos 21-25. Conviene hacer notar que observaciones similares han sido descritas para politiofenos<sup>33,34</sup>, así como para otros copolímeros donde ocurren procesos de transferencia de carga<sup>35,36</sup>. Mientras el origen de este par de picos que se desarrollan con los barridos no está completamente justificado, corresponden a una pareja redox. Las curvas de voltametría cíclica permanecen inalteradas cuando las muestras se someten a barridos cíclicos en esta región (ciclos 22-25) y desaparece cuando la muestra es sometida a procesos separados de reducción u oxidación. Por consiguiente, proponemos que el par de picos internos está asociado con la formación de defectos tipo ceto durante el tratamiento electroquímico de la película del copolímero PF<sub>4</sub>Ox<sup>25-30</sup>. El contenido de la forma ceto correspondiente a defectos aumenta con el número de ciclos electroquímicos, tal como se deduce del aumento de intensidad correspondiente a los picos internos en los ciclos 12-20. Tan pronto como los defectos ceto se desarrollan, éstos sirven como centros de atrapamiento de carga<sup>29,30,37,38</sup>, los cuales son inhibidos sólo cuando se les inyecta la carga opuesta. Esta propiedad explica la observación de los picos internos sensibles cuando la muestra se barre en el rango de potenciales correspondiente a estos picos (ciclos 22-25). Sin embargo, si la muestra es sometida a tratamientos independientes de oxidación y de reducción, los defectos ceto se saturan por el transportador de carga y por consiguiente ellos desaparecen del voltagrama cíclico, tal como puede verse en el ciclo 27. Esta explicación sobre la aparición de los picos internos está apoyada por el voltagrama cíclico similar y el comportamiento análogo encontrado para polímeros que contienen unidades de fluorenona<sup>37</sup>. Un estudio por espectroscopia de infrarrojo de la muestra recogida del electrodo de trabajo después de esta serie de experimentos por voltametría cíclica revelan un espectro de infrarrojo similar al presentado en la figura 5.6b con una banda de absorción ligeramente más débil a 1720 cm<sup>-1</sup>, confirmando la formación de estructuras tipo fluorenona en el copolímero, las cuales actuarían como trampas en los procesos redox, dando lugar a la formación de los picos internos y originando una disminución en las propiedades electrocrómicas del copolímero PF<sub>4</sub>Ox.

### 5.3. CONCLUSIONES.

---

En el presente capítulo, hemos descrito las propiedades electrocrómicas del copolímero PF<sub>4</sub>Ox, que presenta un alto contraste y un cambio rápido entre los estados neutro e incoloro y el estado cargado negativamente que presenta color rojo. Por comparación con el homopolímero de fluoreno, este copolímero alternante presenta una estabilidad mucho más elevada en los estados cargados, resultando en un electrocromismo debido a la carga negativa que es altamente estable. En los ciclos de carga el film inicialmente transparente, presentando una banda de absorción en la región ultravioleta a 380 nm, se vuelve de color rojo intenso con una banda de absorción que presenta máximos a 510 y 560 nm. El pico a 510 nm podría corresponder al polarón localizado en el segmento de fluoreno, mientras que el pico a 560 nm está asociado con el polarón en el segmento de oxadiazol. El voltograma de potencial de onda cuadrado de la película da lugar a un cambio de  $\Delta T\%$  del 43 %, lo que corresponde a una muestra de alto contraste. Los tiempos de conversión entre las formas incolora y coloreada son de 1.1 segundos. El barrido con potencial produce una degradación gradual del material y una reducción de su respuesta electroquímica. Así tras 500 ciclos al entorno al 30 % del valor de  $\Delta T\%$  se pierde. Se ha propuesto que la degradación de la cadena de copolímero va asociada con la formación de defectos con estructura de fluorenona y quinona. El estudio mediante la técnica de destello láser indica que el polarón negativo, formado instantáneamente tras el pulso del láser, el cual reacciona rápidamente con oxígeno, es el que sufre probablemente el ataque y transformación en defectos. El estudio de infrarrojo revela que estos defectos se forman en el copolímero durante los procesos de ciclado electroquímico. Un estudio de voltametría cíclica de películas de este copolímero, es compatible igualmente con la formación de defectos durante los ciclos electroquímicos, dando lugar a la aparición de un par de picos internos a -1.84 y 1.03 voltios. Estos picos aparecen de forma reversible cuando el barrido de potencial se lleva a cabo en el rango completo de potenciales correspondiente a procesos de reducción y oxidación, y son debidos al atrapamiento de cargas en los defectos tipo cetos y su eliminación cuando el barrido se lleva a cabo en la dirección opuesta.

#### 5.4. Referencias bibliográficas.

- [1] Sonmez, G. *Chemical Communications* **2005**, 5251-5259.
- [2] Mortimer, R. J. *Chemical Society Reviews* **1997**, 26, 147-156.
- [3] Argun, A. A.; Aubert, P.-H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 4401-4412.
- [4] Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *Displays* **2006**, 27, 2-18.
- [5] Somani, P. R.; Radhakrishnan, S. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 77, 117-133.
- [6] Bange, K.; Bambke, T. *AdV. Mater.* **1990**, 2, 10-16.
- [7] Welsh, D. M.; Kloeppner, L. J.; Madrigal, L.; Pinto, M. R.; Thompson, B. C.; Schanze, K. S.; Abboud, K. A.; Powell, D.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2002**, 35, 6517-6525.
- [8] Sonmez, G.; Sonmez, H. B.; Shen, C. K. F.; Wudl, F. *Advanced Materials* **2004**, 16, 1905-1908.
- [9] Sonmez, G.; Sonmez, H. B.; Shen, C. K. F.; Jost, R. W.; Rubin, Y.; Wudl, F. *Macromolecules* **2005**, 38, 669-675.
- [10] Sonmez, G.; Shen, C. K. F.; Rubin, Y.; Wudl, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 1498-1502.
- [11] Reeves, B. D.; Grenier, C. R. G.; Argun, A. A.; Cirpan, A.; McCarley, T. D.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2004**, 37, 7559-7569.
- [12] Thompson, B. C.; Schottland, P.; Zong, K.; Reynolds, J. R. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 1563-1571.
- [13] Sapp, S. A.; Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 2101-2108.
- [14] Nicho, M. E.; Hu, H.; LÃ³pez-Mata, C.; Escalante, J. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, 82, 105-118.
- [15] Huang, S.-W.; Ho, K.-C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90, 491-505.

- [16] Sotzing, G. A.; Reddinger, J. L.; Katritzky, A. R.; Soloducho, J.; Musgrave, R.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. *Chemistry of Materials* **1997**, 9, 1578-1587.
- [17] Hsiao, S.-H.; Liou, G.-S.; Kung, Y.-C.; Yen, H.-J. *Macromolecules* **2008**, 41, 2800-2808.
- [18] BeauprÃ©, S.; Dumas, J.; Leclerc, M. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 4011-4018.
- [19] Balan, A.; Gunbas, G.; Durmus, A.; Toppare, L. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 7510-7513.
- [20] Sonmez, G.; Meng, H.; Wudl, F. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 574-580.
- [21] Fei, J.; Lim, K. G.; Palmore, G. T. R. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 3832-3839.
- [22] Witker, D.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2005**, 38, 7636-7644.
- [23] Heuer, H. W.; Wehrmann, R.; Kirchmeyer, S. *Advanced Functional Materials* **2002**, 12, 89-94.
- [24] Galand, E. M.; Mwaura, J. K.; Argun, A. A.; Abboud, K. A.; McCarley, T. D.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2006**, 39, 7286-7294.
- [25] Lee, J.-I.; Klaerner, G.; Miller, R. D. *Chemistry of Materials* **1999**, 11, 1083-1088.
- [26] Kulkarni, A. P.; Kong, X.; Jenekhe, S. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 8689-8701.
- [27] Gong, X.; Iyer, P. K.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; Xiao, S. S. *Advanced Functional Materials* **2003**, 13, 325-330.
- [28] Panozzo, S.; Vial, J.-C.; Kervella, Y.; Stephan, O. *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 3495-3502.
- [29] Scherf, U.; List, E. J. W. *Advanced Materials* **2002**, 14, 477-487.
- [30] List, E. J. W.; Guentner, R.; Scanducci de Freitas, P.; Scherf, U. *Advanced Materials* **2002**, 14, 374-378.
- [31] Ding, J.; Day, M.; Robertson, G.; Roovers, J. *Macromolecules* **2002**, 35, 3474-3483.
- [32] Ding, J.; Tao, Y.; Day, M.; Roovers, J.; D'lorio, M. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2002**, S267-S272.
- [33] Borjas, R.; Buttry, D. A. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 872-878.

- [34] Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S. *Synth. Met.* **1995**, 275-281.
- [35] Yamamoto, T.; Zhou, Z.-H.; Kanbara, T.; Shimura, M.; Kizu, K.; Maruyama, T.; Nakamura, Y.; Fukuda, T.; Lee, B.-L.; Ooba, N.; Tomaru, S.; Kurihara, T.; Kaino, T.; Kubota, K.; Sasaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 10389-10399.
- [36] Lee, B.-L.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **1999**, 32, 1375-1382.
- [37] Levi, M. D.; Demadrille, R.; Markevich, E.; Gofer, Y.; Pron, A.; Aurbach, D. *Electrochem. Commun.* **2006**, 993-998.
- [38] Gong, X.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Xiao, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8601-8605.





# CAPÍTULO 6.

## ESFERAS ORGANOSILÍCEAS CONTENIENDO UNIDADES DE DIFENILANTRACENO Y VIOLÓGENO UNIDAS COVALENTEMENTE.

<b>6.1. INTRODUCCIÓN</b>	127
<b>6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	129
6.2.1. Síntesis y caracterización de esferas organosilíceas fotoactivas.	129
6.2.2. Propiedades fotofísicas y aplicaciones de las esferas fotoactivas.	136
<b>6.3. CONCLUSIONES</b>	146
<b>6.4. Referencias bibliográficas.</b>	147



## 6.1. INTRODUCCIÓN

---

Los capítulos anteriores han descrito la fotofísica de polímeros orgánicos con unidades de fluoreno, en los que tiene lugar procesos de generación de estados de separación de carga.

En el presente capítulo, se describe la síntesis y caracterización fotoquímica de un material polimérico orgánico-inorgánico que contiene unidades dadoras (difenilanthraceno) y aceptoras (viológeno) en su composición. Como en el capítulo anterior, donde se han estudiado las propiedades del material polimérico sobre una capa delgada, en este capítulo se estudian las propiedades de este material híbrido con morfología en forma de esferas. Materiales constituidos por partículas esféricas, que presentan una distribución de tamaño estrecha en el rango de longitudes de micrómetros, pueden ser muy convenientes en aquellas aplicaciones donde se requiera la formación de capas con una gran uniformidad y un buen recubrimiento de la superficie <sup>1-6</sup>.

La preparación de partículas huecas y monodispersas de materiales organosilíceos en una suspensión acuosa mediante el método en dos etapas de hidrólisis-condensación de fenil-trimetoxisilano (PTMS) como molécula precursora, ha sido descrito recientemente en la literatura <sup>7</sup>. El diámetro de las esferas organosilíceas puede ser controlado en un cierto rango variando las condiciones experimentales. Este precedente permite explorar la posibilidad de la preparación de materiales organosilíceos, constituidos

por partículas esféricas que presenten alguna funcionalidad, cuando además del PTMS se añaden otros precursores organosilíceos adecuados.

Las esferas de organosílices podrían servir para la formación de capas adecuadas para ciertas aplicaciones específicas, siempre y cuando el grupo orgánico introdujera la actividad deseada o la respuesta en esas esferas de organosílice. Así la interesante morfología esférica y el diámetro uniforme de las partículas, podría ser clave en el desarrollo de aplicaciones que requieran la preparación de películas, tales como en sensores o en dispositivos optoelectrónicos, en los cuales capas delgadas de material activo recubren un sustrato. Igualmente, esferas mono dispersas con la funcionalidad deseada pueden usarse en la preparación de cristales fotónicos del tipo ópalo con propiedades ópticas destacables <sup>8,9</sup>.

En este contexto, la encapsulación de complejos de rutenio 3 bipiridilo y un polímero conductor fluorescente tipo poli-naftilidenvinileno en el interior de esferas de sílice monodispersas ha aparecido recientemente en la bibliografía. <sup>10,11</sup>

Continuando con estas ideas, en el presente capítulo se describe un material organosilíceo funcionalizado covalentemente constituido por partículas esféricas y que contiene unidades fotoactivas enlazadas a la red de las sílices, a fin de desarrollar materiales fotoactivos con una morfología de partícula bien definida. En los materiales que se describe a continuación, las unidades fotoactivas forman parte de la estructura de las esferas de sílice tal como ocurre en organosílices periódicas mesoporosas <sup>11</sup> pero en el caso que nos ocupa, la morfología esférica presenta la ventaja de hacer posible la preparación de monocapas de este material con espesores micrométricos.

Una motivación de este tipo de estudios es la preparación de esferas huecas fotoactivas, empleando la metodología descrita por Hah y colaboradores <sup>7</sup>, pero conteniendo dos de las moléculas favoritas en fotoquímica, a saber antraceno y viológeno, presentando las ventajas inherentes a la preparación de películas de estos materiales con actividad electroluminiscente.

Los viológenos constituyen un tipo de moléculas aceptoras de electrones ampliamente utilizado por una variedad de complejos de transferencia de carga y en procesos de transferencia electrónica fotoinducida <sup>12</sup>. Los radicales cationes correspondientes están bien documentados en la literatura y tienen como propiedad más característica un intenso color azul-verde y una facilidad de formación <sup>13</sup>.

Por otra parte, el antraceno y el 9,10-difenil-antraceno son compuestos aromáticos ricos en electrones capaces de formar complejos de transferencia de carga con viológenos además de generar los pares iónicos correspondientes excitación fotoquímica<sup>14,15</sup>. Las propiedades fotoluminiscentes del difenil-antraceno se encuentran descritas en la literatura.

En el presente capítulo, se describe la preparación de esferas monodispersas organosilíceas funcionalizadas con difenil-antraceno (DPA) y viológeno (VIO) describiendo las propiedades fotofísicas de estas esferas fotoactivas. Los resultados obtenidos indican que la presencia de VIO, incrementa al material la capacidad de aceptar electrones así como respuesta fotocromica. Por otra parte, hemos empleado esferas funcionalizadas con DPA en la construcción de una celda electroluminiscente con una película de este material.

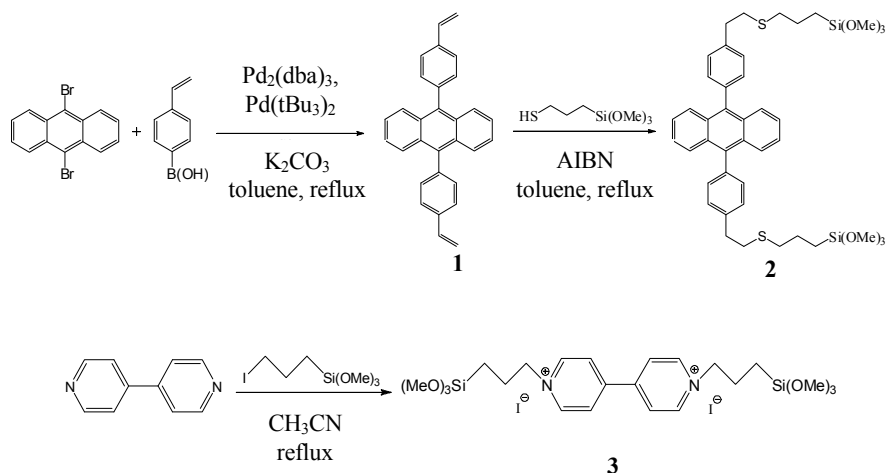
## 6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 6.2.1. Síntesis y caracterización de esferas organosilíceas fotoactivas.

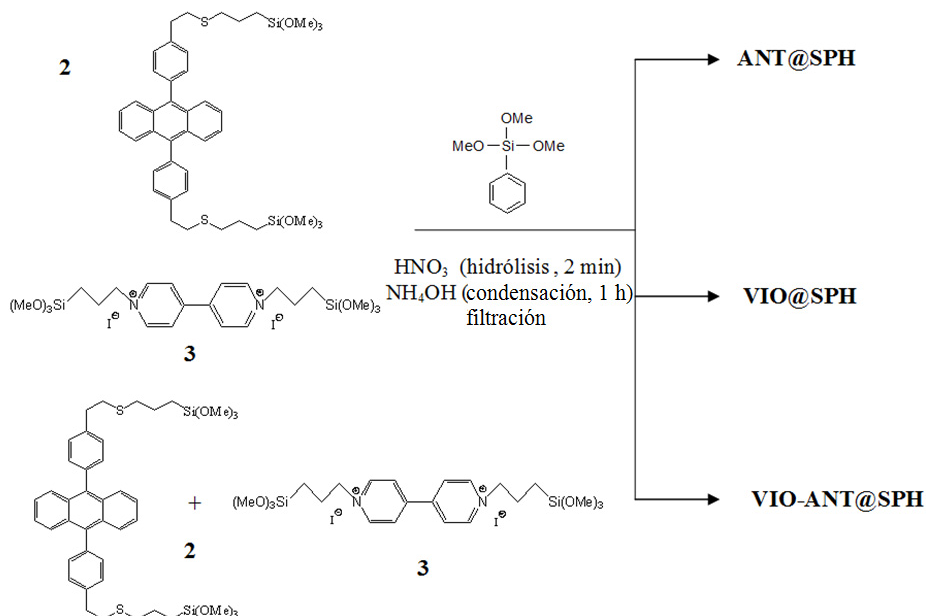
Nuestra estrategia para obtener esferas organosilíceas que exhiban fotorespuesta, consistió en la co-condensación de PTMS con una unidad orgánica fotoactiva funcionalizada con grupos trialcoxisililo. Para conseguir este objetivo se precedió en primer lugar a la preparación de los derivados de VIO y DPA sustituidos con grupos trimetoxisililo.

Con anterioridad a la preparación de las esferas de organosilíce se sintetizaron los dos compuestos organodisilanos requeridos. El precursor de DPA con dos grupos disilano, fue obtenido partiendo de 9,10-dibromoantraceno, el cual se acopló con ácido 4-vinilfenilborónico mediante una reacción de Suzuki-Miyaura, usando una mezcla de dos complejos de paladio cero como catalizador<sup>16,17</sup>. El 9,10-bis(p-estiril)antraceno resultante, se hizo reaccionar con 3-mercaptopropil trimetoxisilano usando AIBN como iniciador de radicales en atmósfera inerte<sup>18</sup>. Estas condiciones son adecuadas para minimizar la hidrólisis de los grupos trimetoxisilil, asegurando rendimientos de reacción casi cuantitativos. En el caso del precursor de unidades de viológeno, los grupos trimetoxisililpropil fueron unidos a los átomos de nitrógeno de la 4,4'-bipiridina mediante sustitución nucleofílica<sup>19</sup>. El esquema 6.1 ilustra la ruta sintética seguida para obtener los derivados disilanos correspondientes del antraceno y bipiridinio. Estos derivados fueron caracterizados mediante análisis químico y microscopia RMN<sup>1</sup>H.



**Esquema 6.1.** Ruta sintética empleada en la obtención de precursores disilanos del antraceno y del viológeno.

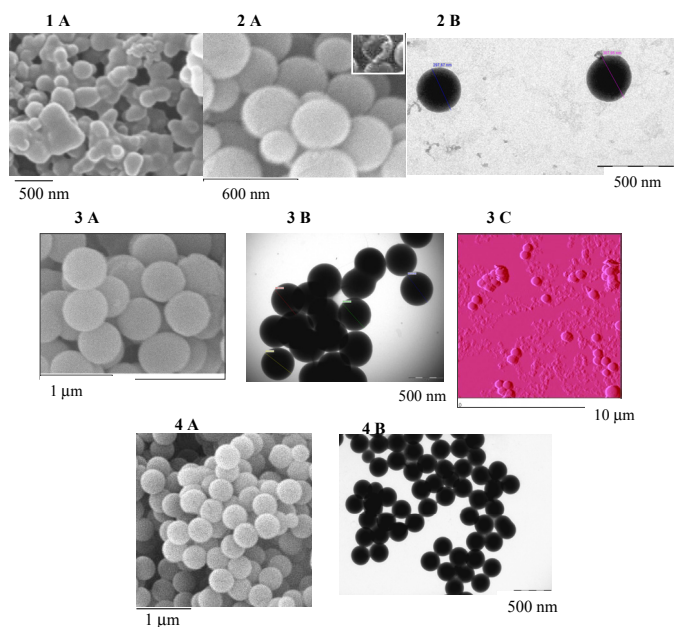
La preparación de las esferas organosilíceas funcionalizadas, se llevó a cabo siguiendo un procedimiento adaptado del método en dos etapas propuesto por Hah y colaboradores <sup>7</sup>, el cual fue modificado a fin de incluir precursores disilanos del antraceno y viológeno en la síntesis. De forma abreviada, este método consiste en añadir bajo agitación magnética una mezcla de PTMS y el disilano de viológeno o el disilano de DPA o una mezcla de ambos, sobre una disolución acuosa de ácido nítrico a 60°C y permitir que ocurra la hidrólisis de los grupos silano durante dos minutos. Finalmente, se añade una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a la mezcla, a fin de promover la co-condensación del PTMS y los precursores disilanos. La disolución se mantiene a la temperatura de reacción durante una hora. Las partículas amarillas resultantes se recogen mediante filtración a vacío, se lavan mediante agua destilada y finalmente se secan a temperatura ambiente. El esquema 6.2 resume las condiciones experimentales empleadas en la preparación de las esferas organosilíceas fotoactivas. Siguiendo este procedimiento se prepararon 3 tipos de esferas organosilíceas funcionalizadas conteniendo unidades de viológeno ( $\text{VIO@SPH}$ ), difenilantraceno ( $\text{DPA@SPH}$ ) y diviológeno-difenilantraceno ( $\text{VIO-DPA@SPH}$ ).



**Esquema 6.2.** Ruta sintética empleada en la obtención de esferas organosilíceas fotoactivas.

El porcentaje de unidades de VIO y DPA en los sólidos se estimó a partir del contenido de nitrógeno y azufre, respectivamente, medido por análisis químico de combustión de los materiales. La carga de unidades fotoactivas para VIO en SPH fue 6% en peso y para el DPA@SPH del 0.1%. Esta gran diferencia en el contenido de unidades activas en las esferas organosilíceas funcionalizadas, se atribuyen a la baja solubilidad del disilano precursor del DPA, comparado a la solubilidad en agua del disilano de viológeno. A fin de conseguir un material control con contenido de DPA elevado pero sin morfología esférica en las partículas, preparamos una muestra adicional (DPA@Silica), siguiendo el procedimiento previamente descrito, pero usando el precursor disilano DPA como la única fuente de silíceo sin añadir PTMS en la síntesis. La figura 6.1 muestra una imagen de SEM de esta muestra DPA@Silica. Como puede verse allí, aunque hay algunas partículas individuales con morfología esférica existen algunas imperfecciones y en general no se forman esferas. Además la muestra contiene alguna zona donde se observa aglomeración y fusión de varias partículas. En este caso, se usó etilenglicol en lugar de agua como medio, a fin de aumentar la solubilidad del precursor organodisilano. Este material fue usado como control en las medidas de electroluminiscencia a fin de determinar como la morfología de las partículas influyen en las propiedades electroluminiscentes.

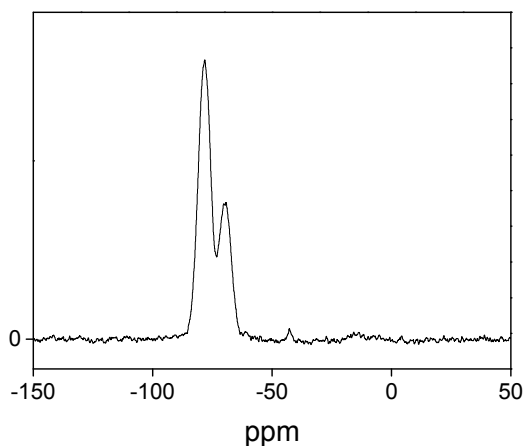
La morfología de las esferas de sílice organosilíceas funcionales fue examinada por SEM, TEM y AFM. Los tres tipos de muestra conteniendo PTMS como principal componente (VIO<sub>2</sub>SPH, DPA@SPH y VIO-DPA@SPH) están constituidos por partículas esféricas bien definidas de diámetros entorno a 300 nm (dispersión entre 200-450 nm para la muestra DPA@SPH y 550 nm de diámetro para la muestra VIO@SPH. La dispersión mayor del VIO@SPH comparada con la DPA@SPH, es debida probablemente al alto contenido en unidades de viológeno, y a la presencia de dos cargas positivas en las unidades de viológeno. La solubilidad de viológeno cargadas positivamente debería mostrar repulsión electrostática y además necesitan también la presencia de aniones de compensación de carga (yoduro en el material de síntesis), lo que produce el hinchado de la esfera aumentando su dimensión. La figura 6.1 muestra igualmente micrografías de SEM y TEM representativas de las muestras de DPA@SPH y VIO@SPH y una micrografía de AFM representativa de la muestra VIO@SPH. Como se ha comentado anteriormente, se ha propuesto que el uso de PTMS como fuente de silicio conduce a esferas huecas. Este hecho puede observarse en las imágenes de TEM, cuando una partícula está rota su vacío interior puede verse. El recuadro de la figura 6.1 corresponde a la muestra de DPA@SPH el cual muestra una de estas esferas rotas en donde la zona hueca es claramente observable.



**Figura 6.1.** Imágenes de SEM (A) TEM (B) y AFM (C) 1:DPA@sílica; 2:DPA@SPH; 3:VIO@SPH y 4:PTMS@SPH.



Los espectros de RMN de silicio en estado sólido de las muestras muestra que los precursores de silano y PTMS sufren condensación, como se demuestra al registrar los picos  $T^2$  y  $T^3$  esperados, correspondientes al  $C_6H_5SiO_3$  tripodal (indicado como  $T^3$ ) y bipodal  $C_6H_5SiO_2OH$  interconectado (indicados como átomos de silicios como  $T^2$ , que aparecen a -78.1 -69.4 ppm. La figura 6.2 presenta el espectro de RMN- $^{29}Si$  obtenido mediante giro por ángulo mágico (MAS -magic angle spin-) a fin de ilustrar este punto. Es interesante indicar que no se observaron picos atribuibles a átomos de silicio tetrapodales ( $SiO_4$ ) generalmente descritos como  $Q^4$  o de silicio tripodal  $Si(OH)O_3$  (indicado como  $Q^3$ ) que aparecería entorno a -100 y -90 ppm respectivamente. Esto indica que en las condiciones experimentales suaves empleadas en la preparación de las muestras de ruptura de enlaces C-Si de los organodisilános no tiene lugar.



**Figura 6.2.** Espectro de RMN  $^{29}Si$  registrado en estado sólido con ángulo de giro mágico para la muestra DPA@SPH.

Las medidas de XPS de las muestras sirvieron para determinar el contenido de azufre y nitrógeno presente en la superficie exterior de las esferas. Desgraciadamente las condiciones de ultra alto vacío empleadas rutinariamente en XPS ( $10^{-9}$  torr), produjeron la explosión de la estructura esférica con lo que los datos de análisis químico por XPS no fueron fiables.

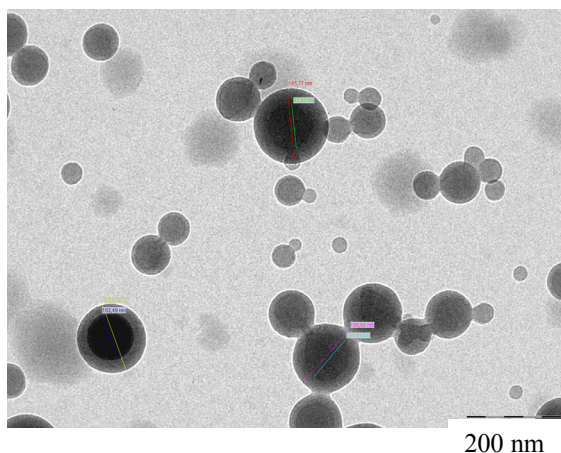
El comportamiento de las esferas organosilíceas bajo vacío es interesante, nos llevaron a investigar con más detalle la estructura interna de las paredes de estas esferas organosilíceas. Con este objetivo, se prepararon esferas organosilíceas conteniendo

exclusivamente PTMS, siguiendo el procedimiento descrito por Hah <sup>7</sup>. Las esferas de difenilsiloxano resultantes (PTMS@SPH) fueron calcinadas al aire a 550 °C, lo cual condujo a la combustión de los grupos fenilo así como promovieron la condensación de la fracción residual de grupos silanones presentes en los átomos de silíceo T<sup>2</sup> y Q<sup>2</sup>+Q<sup>3</sup>. El proceso de calcinación, conduce a un aumento significativo de la superficie específica BET de las esferas, que pasa de 7.3 a 320 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, un aumento que se atribuye a la combustión de los grupos fenilo y a la creación de microporos. La gráfica T-plot de la absorción de nitrógeno muestra una distribución de tamaño de poro muy ancha, en las esferas calcinadas entre 30 y 45 Å. Las imágenes de SEM y TEM de las muestras preparadas permiten establecer que estas muestras están constituidas por esferas de sílice huecas monodispersas de dimensiones entre 300 y 600 nm.

Hah y colaboradores han descrito, que las esferas organosilíceas tal como son preparadas son solubles en disolventes orgánicos incluyendo la acetona y el cloroformo <sup>7</sup>. Junto con el comportamiento de las esferas bajo alto vacío, esta solubilidad de PTMS@SPH apunta de nuevo a que el material no está completamente condensado en unidades poliméricas de sílice entrecruzadas. Estos autores también han descrito que la estructura esférica de las partículas se daña tras disolución en acetona. En nuestro caso, hemos observado que las esferas recién preparadas PTMS@SPH disminuyen su diámetro, perdiendo considerablemente la homogeneidad en la distribución de tamaños aunque mantienen la forma esférica cuando este material es suspendido en acetona, diclorometano o etanol (ver figura 6.3 y comparar con la figura 6.1). Este cambio en el diámetro de partícula y en la uniformidad en la distribución de tamaño, parece indicar que los polímeros organosilíceos no están fuertemente entrecruzados y las paredes tienen todavía una flexibilidad considerable. Puesto que la deposición de un film y el recubrimiento de una superficie requieren generalmente suspender el material en un disolvente, la observación que se acaba de comentar muestra claramente que esta etapa no sería un proceso sin consecuencias, sino que por el contrario podría conducir a cambios notables en la muestra.

Se llevó a cabo además medidas de MALDI-MS de la disolución de diclorometano que había sido previamente puesta en contacto con las esferas organosilíceas. Los espectros de masas resultantes (ver figura 6.4) muestran la presencia de oligómeros caracterizados por la repetición de unidades PH-Si-O-. Esta serie de oligómeros presente en la mezcla tras suspender PTMS@SPH en diclorometano contiene entre 6 y 8 monómeros PH-Si-O-. Este dato de MALDI-MS, no excluye la existencia de oligómeros más cortos o más largos, que los que están por debajo o por arriba del límite del rango de

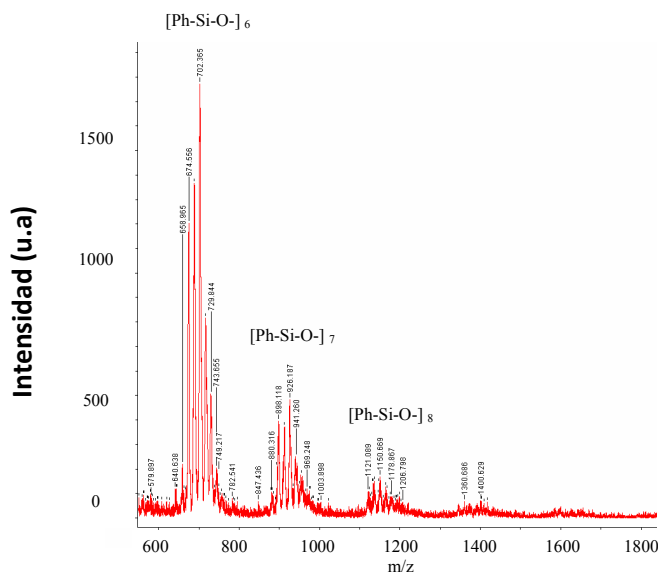
masas del instrumento (ver figura 6.4). Por otra parte, los oligómeros de mayor masa podrían no haberse disuelto en diclorometano. En todo caso, el espectro de MALDI-MS prueba claramente la presencia de cadenas cortas. Puesto que la carga de difenil antraceno y viológeno en las muestras DPA@SPH y VIO@SPH es relativamente baja, y estas muestras están constituidas mayoritariamente por PTMS, se puede asumir que el mismo tipo de oligómeros detectados en PTMS@SPH por la técnica MALDI-MS deben estar también presente en todas las muestras.

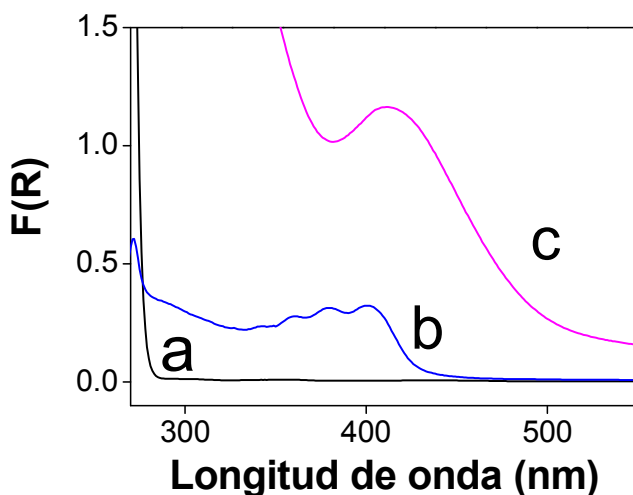


**Figura 6.3.** Imagen TEM de una disolución de diclorometano de esferas de la muestra PTMs@SPH.

Esta muestra corresponde a la que aparece en el recuadro 4 de la figura 6.1. Como puede observarse la suspensión en diclorometano provoca efectos notables en la distribución de tamaño de las esferas.

La presencia de oligómeros en la disolución de diclorometano que se ha puesto en contacto con la muestra PTMS@SPH junto con los cambios en el diámetro y la explosión bajo vacío de las esferas, sugieren que la estructura de estas esferas órgano silíceas está constituida por oligómeros de PTMS cortos bastantes lineales y prácticamente independientes, formando una pelota hidrofóbica, que poseen un pequeño grado de entrecruzamiento. Esta conclusión contrasta con la hipótesis de un polímero cilojana único y de elevada rigidez, debido al entrecruzamiento total de las cadenas. La serie de muestras conteniendo unidades de DPA y VIO será muy similares, pero conteniendo un porcentaje pequeño de unidades fotoactivas enlazadas a un número pequeño de unidades de PTMS. Esta estructura sería muy flexible adaptando su diámetro a las condiciones del medio externo.

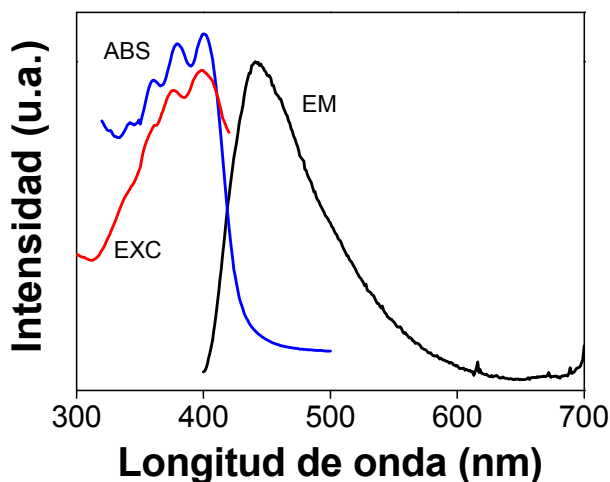




**Figura 6.5.** Espectros de absorción UV-Visible de reflectancia difusa de muestras de a: PTMS@SPH; b: DPA@SPH y c: VIO@SPH.

La figura 6.5 muestra la función Kubelka-Munk de la reflectancia ( $R$ ) en el rango de longitudes de onda de interés, para establecer la funcionalización de las esferas organosilíceas con unidades fotoactivas. La banda con estructura fina con máximos relativos a 259, 265 y 271 nm correspondiente a los grupos fenilo de la muestra PTMS@SPH<sup>10</sup>, no se muestra en la figura 6.5 y es común a todas las muestras. En el rango de longitudes de onda entre 300 y 500 nm, la muestra PTMS@SPH no presenta ninguna banda en su espectro de absorción (ver figura 6.5, espectro a), la característica estructura fina vibracional del antraceno y sus derivados entre 300 y 450 nm fue observada claramente en el espectro de la muestra de DPA@SPH<sup>18</sup>. El espectro UV-Visible de reflectancia difusa de la muestra VIO@SPH, tiene una banda de absorción intensa a 280 nm (no mostrada en la figura 6.5) solapada con las bandas de los grupos fenilo presentes también en la muestra PTMS@SPH y que corresponde a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos aromáticos de piridinio<sup>20</sup>, junto con una absorción más ancha y menos intensa con máximo alrededor de 410 nm. Basados en la habilidad bien conocida de los viológenos, de formar complejos de transferencia de carga con especies ricas en electrones, particularmente con haluros,<sup>21,22</sup> se atribuye esta absorción en el visible a la formación de un complejo de este tipo entre las unidades VIO y el  $\bar{I}$  que es el contra anión del precursor disilano del viológeno cargado positivamente.

Un objetivo de este estudio, es determinar la emisión de estos materiales. La muestra PTMS@SPH no emite fluorescencia por excitación a longitudes de onda de 350 nm. Esto está de acuerdo con el espectro de absorción UV-Visible de la muestra PTMS@SPH, que no presenta ninguna absorción más allá de 280 nm. El sólido VIO@SPH se comporta similarmente y tampoco emite. Esta ausencia de emisión es general en viológenos que pueden relajar su estado excitado mediante rotación de un anillo de heterociclo alrededor del otro <sup>16</sup>. En contraste, como era de esperar, en base al comportamiento fotofísico del antraceno y sus derivados, la muestra DPA@SPH fue fuertemente fotoluminiscente cuando es excitada a 355 nm. La figura 6.6 muestra el espectro de fluorescencia al ser excitada la muestra a 355 nm. Esta emisión se caracteriza por una banda centrada a 445 nm. La emisión aparece en la región esperable para la fluorescencia del DPA, aunque esta banda no presenta estructura vibracional. Observaciones similares sobre la ausencia de estructura vibracional en la emisión han sido descritas para polímeros funcionalizados por DPA <sup>23</sup>. Aún más, el espectro de excitación correspondiente a la emisión coincide con el espectro de absorción del estado fundamental (ver figura 6.6), confirmando así que la unidad de DPA es el origen de la emisión. La falta de estructura fina en la fluorescencia de la muestra DPA@SPH, refleja probablemente la inmovilización en la matriz sólida de este cromóforo como consecuencia de su unión covalente con la sílice.



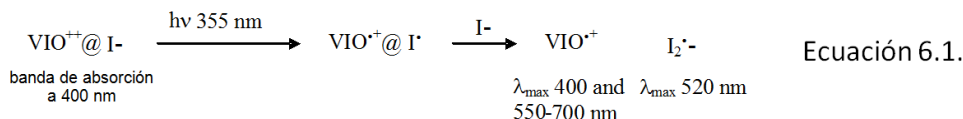
**Figura 6.6.** Espectro de fluorescencia (EM,  $\lambda_{ex}$  = 355 nm), y espectro excitación (EXC,  $\lambda_{em}$  = 445 nm) registrado para la muestra DPA@SPH bajo atmósfera de  $N_2$ . La curva indicada como ABS corresponde al espectro de absorción UV-Visible por reflectancia difusa de la misma muestra.

Sin embargo, la muestra VIO-DPA@SPH que contiene simultáneamente en la partícula unidades de VIO y DPA no fue fotoluminiscente. Esta ausencia de emisión de las unidades de DPA en VIO-DPA@SPH pueden ser explicadas asumiendo que las unidades VIO inhiben la fluorescencia del DPA a través de un proceso de transferencia monoeléctronica tal y como ocurre en disolución <sup>24</sup>.

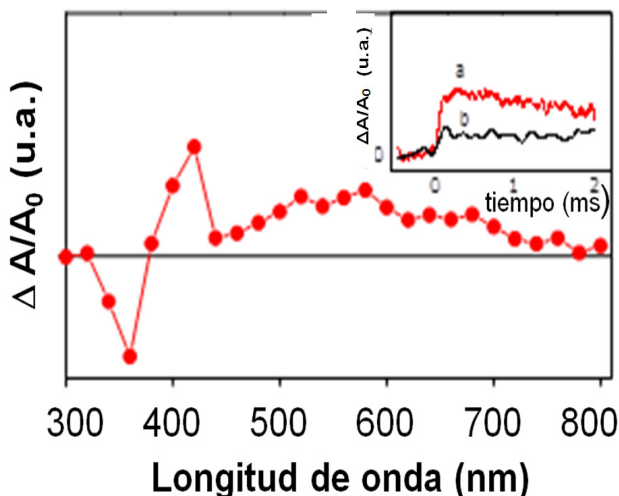
A fin de proporcionar algún apoyo experimental a esta hipótesis, se llevaron a cabo medidas mediante la técnica de fotólisis de destello láser de esferas organosilíceas fotoactivas. El objetivo es conseguir evidencia de este proceso de transferencia electrónica entre las unidades de DPA como dadores de electrones y las de VIO como aceptoras.

Muestras de VIO@SPH, DPA@SPH y VIO-DPA@SPH fueron sometidas a destello láser, registrando la formación de especies transitorias mediante reflectancia difusa. Como era de esperar en base a la literatura existente sobre la fotoquímica de la pareja antraceno y metilviológeno en diferentes medios tales como zeolitas y otros materiales mesoporosos relacionados <sup>24-27</sup>, la excitación de las muestras VO@SPH y DPA@SPH con un pulso de láser de 355 nm conduce a la observación de los cationes radicales correspondientes VIO y DPA<sup>•+</sup> respectivamente. Como puede verse en la figura 6.7, el espectro de absorción transitoria registrado para la muestra VIO@SPH 20  $\mu$ s tras excitación a 355nm es muy similar al que se ha descrito para el catión radical del viológeno en disolución o encapsulados en sólidos tipo zeolita <sup>12,26</sup>. Este espectro transitorio se caracteriza por un pico de absorción agudo y más intenso a 400 nm y una banda mucho más ancha pero de menor intensidad con estructura fina que se extiende desde 450 a 700 nm. Sin embargo, la figura 6.7 también muestra que la desaparición de las señales registrada a 400 y 540 nm no son coincidentes, lo que indica que debe haber especies adicionales además del VIO catión radical. Sabiendo que el  $\dot{\text{I}}$  está presente en la muestra VIO@SPH formando un complejo de transferencia de carga con el VIO y basándonos en los espectros de absorción descritos para haluros oxidados, particularmente  $\text{I}_2$  y  $\text{I}_2^{\cdot-}$  <sup>28</sup> atribuimos esta otra especie transitoria, que también absorbe en el rango de longitudes de onda entre 500 y 800 nm, al anión radical  $\text{I}_2^{\cdot-}$ , formado por atrapamiento del  $\dot{\text{I}}$  generado en la transferencia electrónica fotoinducida por el  $\dot{\text{I}}$ . Como se ha comentado anteriormente, el espectro UV-Visible por reflectancia difusa de la muestra VIO@SPH indica la formación de un complejo de transferencia de carga entre las unidades VIO y el  $\dot{\text{I}}$ , lo que indica que existe un contacto íntimo entre VIO y  $\dot{\text{I}}$ , y que la difusión de este anión en el sólido está restringida significativamente. Se puede asumir que este complejo de transferencia de carga, formado en un estado fundamental entre  $\dot{\text{I}}$  como dador de densidad electrónica y el VIO como aceptor de densidad electrónica, es la especie que absorbe la luz de longitud de onda

355 nm. Entonces la formación de  $\text{VIO}^{++}$  podría ser atribuida razonablemente a un proceso de transferencia electrónica fotoinducida entre el  $\text{I}^-$  al VIO. La ecuación 6.1 resume nuestra propuesta para racionalizar la fotoquímica del sólido  $\text{VIO@SPH}$ .

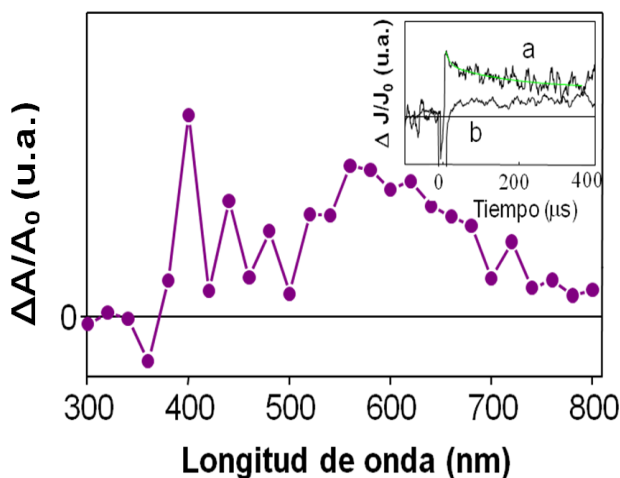


La figura 6.8, muestra el espectro de absorción transitoria registrado para el sólido  $\text{VIO-DPA@SPH}$ , transcurridos 300  $\mu\text{s}$  tras excitación con un pulso de láser de 355nm. La baja relación señal-ruido de las señales registradas para esta muestra podría ser un reflejo de la baja carga de DPA. El espectro transitorio presenta bandas similares a las comentadas anteriormente para el espectro de absorción transitoria, registrado para la muestra  $\text{VIO@SPH}$  <sup>25-27</sup>. Así los picos a 400 y 450-650 nm corresponderían al viológeno catión radical, indicando que ha tenido lugar un proceso de transferencia electrónica desde el DPA en su estado excitado al viológeno, como se encuentra bien documentado en disolución <sup>29</sup>.



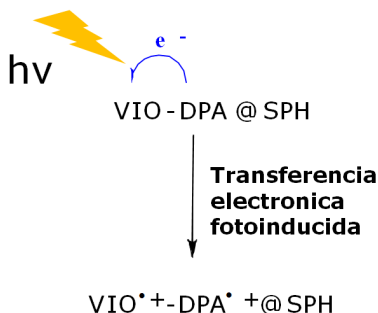
**Figura 6.7.** Espectro de especies transitorias UV-Vis por reflectancia difusa para la muestra  $\text{VIO@SPH}$  transcurridos 20  $\mu\text{s}$  tras el pulso de un láser a 355 nm. La muestra ha sido purgada con  $\text{N}_2$ . El recuadro muestra el perfil temporal de las señales registradas a 400 (a) y 540 (b) nm.





**Figura 6.8.** Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de especie transitoria obtenido para la muestra VIO-DPA@SPH registrado 300  $\mu$ s tras el pulso del láser a 355 nm. La muestra ha sido purgada con  $N_2$  antes de la realización del experimento. El recuadro muestra el perfil temporal de las señales registrado a 560 (a) y 700 (b) nm.

Observamos también un pico a 700 nm, con el cual puede ser atribuido al catión radical del difenilantraceno, que se formaría simultáneamente en el proceso fotoquímico. El esquema 6.3 ilustra el proceso de transferencia electrónica fotoinducida, que tiene lugar entre la unidad dadora de electrones DPA y el componente aceptor de electrones VIO. El recuadro de la figura 6.8 muestra el perfil temporal de las señales medidas a 560 y 700 nm. Como puede verse, el perfil temporal no desaparece completamente en los 400  $\mu$ s que constituye el periodo de tiempo más largo que se puede medir en nuestro equipo.

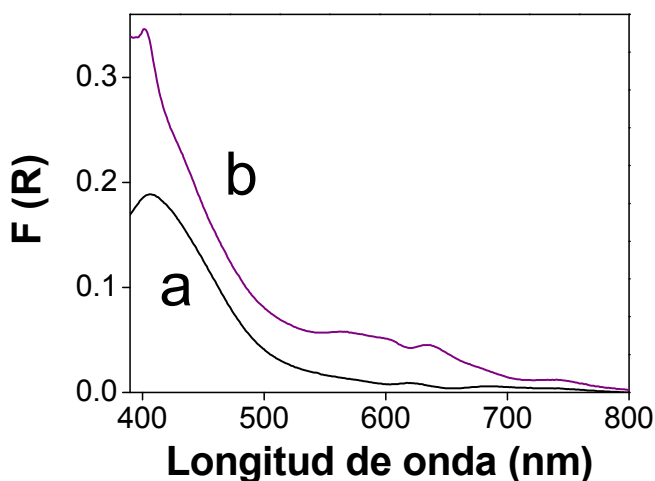


**Esquema 6.3.** Proceso de transferencia electrónica fotoinducida que tiene lugar tras excitar la muestra VIO-DPA@SPH con un pulso de láser de 355nm.

Con respecto al tiempo de vida del estado de separación de cargas en VIO-DPA@SPH y considerando que los iones radicales no decaen completamente en 400  $\mu$ s, estábamos interesados en intentar obtener un espectro de absorción UV-Visible con un aparato convencional. Existen en la bibliografía varios artículos que describen, que en ausencia de oxígeno, el viológeno catión radical posee un tiempo de vida de varias horas <sup>19</sup>.

La figura 6.9 muestra que el espectro de absorción UV-Visible por reflectancia difusa para la muestra VIO-DPA@SPH, registrado 24 h después de la irradiación durante 30 minutos con un láser pulsado de 355 nm, operando a una frecuencia de 1 Hz. Como puede verse en esta figura, la irradiación con láser induce un aumento significativo de la absorción en la región visible, aunque este espectro no coincide con el espectro correspondiente al VIO catión radical. Las bandas en la región del visible son similares a las que presentaría el viológeno catión radical, acompañadas probablemente de bandas de absorción adicionales debidas a especies de  $I_2$  y o dímeros o agregados del catión radical del viológeno <sup>30</sup>. Podría ocurrir, que el espectro mostrado en la figura 6.9, exhiba también algún tipo de absorción debida a complejos de transferencia de carga entre  $VIO^{++}$  y DPA, lo que indicaría que el catión radical  $VIO^{++}$ , que se genera fotoquímicamente en este sólido organosilíceo con una doble funcionalización es suficientemente persistente en la esfera debido probablemente a su estabilización de las moléculas vecinas de DPA, que actuarían como unidades dadoras de electrones en estos complejos. El espectro óptico mostrado en la figura 6.9 y la persistencia extremadamente larga de una especie similar al  $VIO^{++}$  estabilizada, demuestra que el anclaje covalente del VIO en la estructura de las esferas organosilíceas sirven para prolongar considerablemente el tiempo de vida de los estados de separación de carga, con respecto la disolución, donde una aniquilación completa de los estados transitorios tiene lugar en unos pocos cientos de picosegundos <sup>31</sup>. Este aumento dramático en el tiempo de vida del estado de separación de cargas cuando las unidades fotoactivas están inmovilizadas covalentemente a las esferas organosilíceas, ha sido propuesto con anterioridad y puede explicarse considerando que la movilidad restringida, la estabilización por parte del DPA y la protección de parte de la matriz sólida inerte <sup>28</sup>. Con respecto al origen del alargamiento tan notable del tiempo de vida de las especies con separación de carga, proponemos la posibilidad de que el movimiento aleatorio ("random walk") de huecos y electrones a través de la estructura de las esferas organosilíceas, puede conducir al desacoplamiento de su desaparición por recombinación entre ellas, con el consiguiente aumento del tiempo de vida. La matriz silíceas jugaría un papel dual. Por un lado, impediría la difusión de las especies transitorias debido a los enlaces covalentes, y por otro introduciría alguna protección sobre estas especies, al impedir el ataque de reactivos

externos tales como la humedad y el oxígeno. Precedentes sobre el papel de que las paredes organosilíceas en esferas de sílice pueden jugar estabilizando especies transitorias ha sido publicado anteriormente <sup>10</sup>. Así estudios previos descritos en la literatura empleando la misma pareja VIO-DPA inmovilizada en el interior de los poros o en las paredes de una sílice, tal como en el caso de zeolitas <sup>13,32</sup> o materiales mesoporosos del tipo MCM 41 o materiales periódicos mesoporosos organosilíceos (PMO) <sup>19,20,25</sup> han permitido la detección mediante microscopía convencional de concentraciones estacionarias del VIO<sup>•+</sup> catión radical.

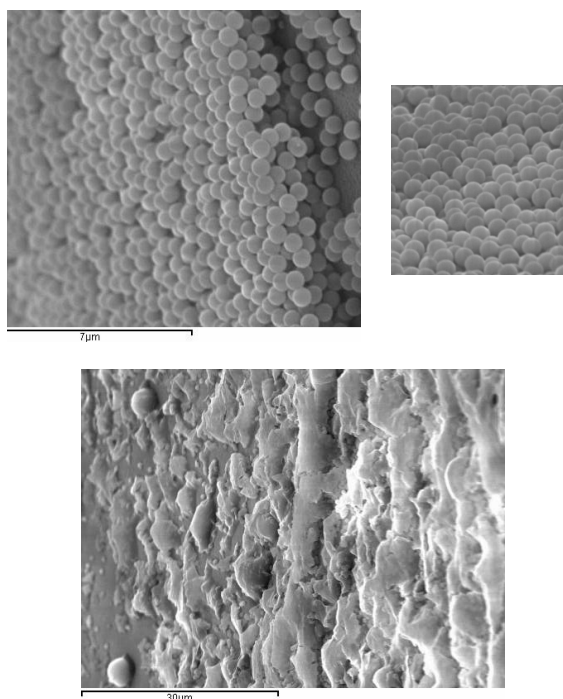


**Figura 6.9.** Espectro UV-visible registrado por reflectancia difusa en la muestra VIO-DPA@SPH antes (a) y transcurrido 24 h (b) de su irradiación con un láser de 355 nm durante 30 min operando a una frecuencia de un pulso por segundo.

Los resultados obtenidos aquí sobre la notable persistencia de cationes radicales orgánicos incorporados en la estructura de las esferas organosilíceas funcionales, constituye otro ejemplo de las oportunidades que los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos incorporando componentes orgánicos fotoactivos en las paredes ofrecen, para la preparación de materiales sólidos con fotorespuesta, con un comportamiento fotoquímico diferente al observado en disolución.

Una ventaja adicional importante de estas esferas de sílice funcionalizadas, es que las partículas esféricas resultantes son ideales para la preparación de películas monocapa de una buena calidad. La figura 6.10 muestra fotografías de SEM de una película preparada

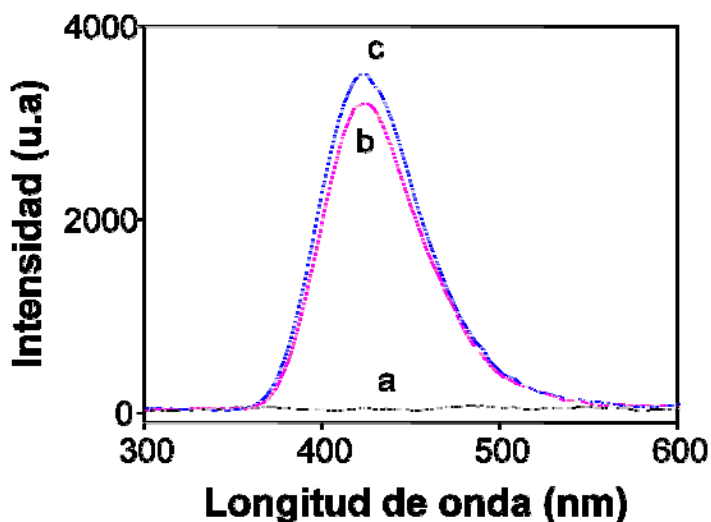
por recubrimiento por mojado de un electrodo ITO en una suspensión acuosa de DPA@SPH inmediatamente tras su preparación de acuerdo con el proceso indicado en el esquema 6.1 a partir de PTMS y el derivado disilano del DPA. Como puede verse en la figura 6.10, este procedimiento simple da lugar a una multicapa homogénea y altamente regular y ordenada, recubriendo completamente la superficie del sustrato. Esta película consiste en el empaquetamiento de partículas esféricas de diámetro submicrométrico. A fin de poner en contexto en la película obtenida con las partículas de morfología esférica y mostrada en la figura 6.10, conviene comentar que estudios previos sobre la electroluminiscencia de moléculas encapsuladas en el interior de zeolitas han demostrado que la formación de películas con partículas de zeolita micrométrica de forma irregular es uno de los principales cuellos de botella para desarrollar dispositivos electroluminiscentes basados en zeolitas<sup>18,33-35</sup>. Cuando en lugar de DPA@SPH el recubrimiento de electrodo de ITO se llevó a cabo con DPA@Sílice sin poseer una distribución homogénea de tamaño ni forma esférica, entonces la película resultante formada presenta una uniformidad considerablemente menor (mirar también figura 6.10).



**Figura 6.10.** Fotografías SEM de una película DPA@SPH (top) y DPA@Sílice (parte inferior) depositadas ambas sobre un electrodo ITO y que fueron obtenidas sumergiendo el electrodo en una disolución de DPA@SPH y DPA@Sílice recién preparadas. La imagen superior derecha muestra una vista frontal de la película formada por esferas.

En el caso que nos ocupa, hemos sacado ventaja de la facilidad que la muestra DPA@SPH posee, para formar películas uniformes en la preparación de una celda electroluminiscente. Además, la morfología hueca de las esferas parece ser igualmente ventajosa, puesto que la mayoría de las unidades de DPA estarían próximas a la superficie externa y más accesible al electrolito. La celda fue preparada depositando una película multicapa de DPA@SPH de una disolución acuosa siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, sobre un electrodo de óxido de estaño dopado con fluoruro (FTO). Una placa de aluminio metálico recién pulida fue usada como contraelectrodo. Antes de proceder a las medidas de electroluminiscencia, la capa se humedeció con unos pocos microlitros de polietil acrilato-co-2-hidroxietil acrilato-co-2-aminoetil acrilato (Praestol) que actuaba como polielectrolito sólido. El Praestol asegura la conectividad eléctrica entre las partículas sólidas. La adición de polielectrolitos sólidos análogos tales como oligómeros de etilenglicol constituye una forma habitual de aumentar la conductividad iónica de silicatos sólidos<sup>36</sup>.

Aplicando voltajes crecientes de corriente continua (dc) a la celda, se observó un voltaje límite por encima del cual se observa electroluminiscencia. La figura 6.11 muestra el espectro de electroluminiscencia a diferentes voltajes registrado para la celda preparada con DPA@SPH.



**Figura 6.11.** Espectros de electroluminiscencia medidos a: (a) 0 voltios, (b) 6 voltios y (c) 7 voltios de corriente continua para una muestra de DPA@SPH con un contenido de DPA de 0.1 %.

El espectro de electroluminiscencia, es compatible con el hecho de que la unidad orgánica, es decir DPA, sea responsable de la emisión de luz, puesto que coincide apreciablemente con el espectro de fotoluminiscencia de esta muestra mostrado en la figura 6.6. Se ha observado, que la eficiencia relativa de la célula de electroluminiscencia depende de la carga de DPA en las esferas de sílice funcionalizadas. Así, la celda preparada con una muestra conteniendo 100% del disilano de DPA, muestra DPA@Sílica, la cual ha sido sintetizada con el disilano DPA como única fuente de silicio, empleando etilenglicol como disolvente en lugar de agua, presenta una actividad electroluminiscente nula, mientras que la celda preparada con DPA@SPH con una carga de DPA, de 0.1 % da una intensidad de electroluminiscencia máxima a 7 voltios de corriente continua. La ausencia de electroluminiscencia que presenta el material con la más alta carga de DPA puede ser explicada considerando la existencia de un fenómeno de auto inhibición de la emisión del DPA, un proceso que ha sido previamente observado en la literatura para disoluciones muy concentradas de antraceno y sus derivados <sup>37</sup>. Alternativamente, la falta de un recubrimiento uniforme del ITO debido a la ausencia de morfología definida en el material DPA@sílica puede igualmente contribuir a la nula electroluminiscencia de este material.

### 6.3. CONCLUSIONES

---

En el presente capítulo, se describe la preparación de esferas organosilíceas funcionalizadas con dos unidades fotoactivas, como son el viológeno y el 9,10-difenilanthraceno. Las esferas exhiben un diámetro uniforme entorno a 300 nm para DPA@SPH y 550 nm para la muestra VIO@SPH. Las esferas son muy sensibles y parecen estar compuestas de oligómeros de PTMS y de los precursores disilanos con un grado bajo de entrecruzamiento. Basándonos en el estudio de fluorescencia y las medidas mediante la técnica de destello láser, hemos demostrado que la presencia de difenilanthraceno y viológeno introduce actividad fotoquímica en las esferas de sílice, las cuales de otra manera no presentarían respuesta fotoquímica. Las esferas organosilíceas funcionales preparadas sufren proceso de transferencia electrónica dador-aceptor fotoinducida característica de sus componentes orgánicos, y son capaces de generar estados con separación de carga de vida larga y que pueden ser usados en fotocromismo y otras aplicaciones ópticas. Debido a su morfología regular el material DPA@SPH no tiende a agregarse y es adecuado para la formación de capas uniformes y ordenadas de esferas monodispersas. Estas películas

uniformes cuando se depositan sobre electrodos transparentes pueden ser empleadas en la preparación de celdas electroluminiscentes.

## Referencias

- [1] H. S. Kim, K. W. S., Y. Jeon, H. Min, D. Kim, K. B. Yoon *Adv. Mater* **2007**, *19*, 260-263.
- [2] P. Laine, R. S., R. Giovanoli, G. Calzaferri *New J. Chem.* **1997**, *21*, 453-460.
- [3] Leiggener, C.; Calzaferri, G. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1593-1596.
- [4] Mintova, S.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *50*, 159-166.
- [5] L. Tosheva, M. H., T. H. Metzger, V. Valtchev, S. Mintova, T. Bein, *Mater Scie. Eng.* **2005**, *C25*, 570-576.
- [6] K. B. Yoon, *A. C. R.*, *40*, 29-40.
- [7] H. J. Hah, J. S. K., B. J. Jeon, S. M. Koo, Y. E. Lee, *Chem. Commun.* **2003**, 1712-1713.
- [8] Wang, W.; Gu, B.; Liang, L.; Hamilton, W. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12113-12117.
- [9] Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 693-713.
- [10] B. Ferrer, F. X. L. i. X., H. García, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1017-1022.
- [11] E. Peris, J. H., F. X. Labrés i Xamena, N. F. van Hulst, J. L. Bourdelande, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4104-4110.
- [12] J. A. Monk *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, Wiley, New York, **1998**.
- [13] Yoon, K. B. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 321-339.
- [14] Imai, Y.; Kinuta, T.; Kamon, K.; Tajima, N.; Tomohiro, S.; Kuroda, R.; Matsubara, Y. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3740-3744.

- [15] Imai, Y.; Kinuta, T.; Kamon, K.; Tajima, N.; Tomohiro, S.; Kuroda, R.; Matsubara, Y. *Supramolecular Chemistry* **2010**, *22*, 221-227.
- [16] Fu, G. C.; Littke, A. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.
- [17] Walker, S. D.; Barder, T. E.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1871-1876.
- [18] Alvaro, M.; Benítez, M.; Cabeza, J. F.; García, H.; Leyva, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7532-7538.
- [19] Alvaro, M.; Ferrer, B.; Fornés, V.; García, H. *Chem. Commun.* **2001**, 2546-2547.
- [20] Alvaro, M.; Ferrer, B.; Fornés, V.; García, H. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 612-617.
- [21] Beaumont, T. G.; Davis, K. M. C. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1010-1014.
- [22] Pal, M.; Bagghi, S. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1985**, *81*, 961-972.
- [23] Hargreaves, J. S.; Webber, S. E. *Macromolecules* **1984**, 1741-1746.
- [24] Davidson, R. S.; Bonneau, R.; Violet, P. F. d.; Jousot-Dubien, J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 475-478.
- [25] Alvaro, M.; García, H.; García, S.; Marquez, F.; Scaiano, J. C. *J. Phys. Chem. C* **1997**, 3043-3051.
- [26] Sankararaman, S.; Yoon, K. B.; Yabe, T.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 1419-1421.
- [27] Yoon, K. B.; Hubig, S. M.; Kochi, J. K. *J. Phys. Chem. C* **1994**, 3865-3871.
- [28] Horvath, O.; Fendler, J. H.; Stevenson, K. L. *Inorg. Chem.* **1993**, 227-230.
- [29] Roth, H. D.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2002**, 3947-4008.
- [30] Moon, K.; Grindstaff, J.; Sobransingh, D.; Kaifer, A. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 5496-5499.
- [31] Benniston, A. C.; Harriman, A. *NATO ASI Ser, Ser. C, Phys. Supramol. Chem.* **1996**, 179-184.
- [32] Yoon, K. B.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 1128-1130.
- [33] Alvaro, M.; Cabeza, J. F.; Corma, A.; García, H.; Peris, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 8074-8075.



- [34] Alvaro, M.; Cabeza, J. F.; Fabuel, D.; Corma, A.; García, H. **2007**, 3733-3738.
- [35] Alvaro, M.; Cabeza, J. F.; Fabuel, D.; García, H.; Guijarro, E.; Juan, J. L. M. d. *Chem. Mater.* **2006**, 26-33.
- [36] Reddy, M. J.; Chu, P. P. *in Asian Conference, 8 th., Langkawi, Malaysia* **2002**, pp. 393-400.
- [37] Bowen, E. J. *Transactions of the Faraday Society* **1954**, 97-102.



## CAPÍTULO 7.

AUMENTO DE LA EFICIENCIA EN LA GENERACIÓN  
FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO CON LUZ SOLAR POR  
IRRADIACIÓN DE RUTENIO TRIS(2,2'-BIPIRIDILO)-METIL  
VIOLÓGENO EN PRESENCIA DE CUCURBIT[*N*]URILES.

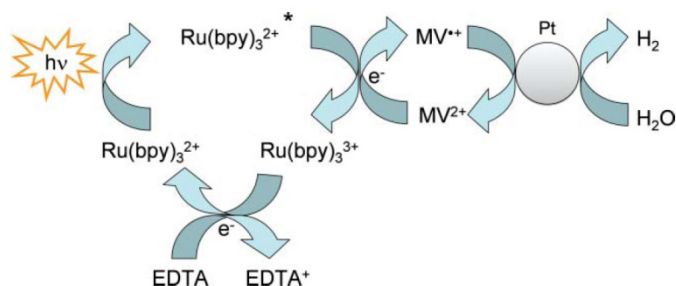
<b>7.1. INTRODUCCIÓN</b>	153
<b>7.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	155
<b>7.3. CONCLUSIONES</b>	162
<b>7.4. Referencias bibliográficas.</b>	162



## 7.1. INTRODUCCIÓN

---

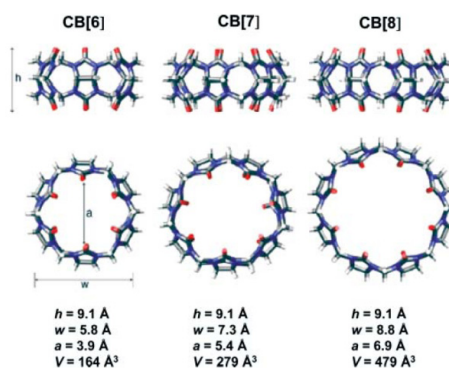
La generación fotocatalítica de hidrógeno es un proceso que puede contribuir en el futuro en aliviar el problema de la generación de energía <sup>1-4</sup>. El sistema fotocatalítico homogéneo, más ampliamente estudiado para la generación de hidrógeno con luz solar, es el que está basado en  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  como unidad recolectora de luz y metil viológeno ( $\text{MV}^{2+}$ ) como aceptor de electrones del estado excitado triplete <sup>5</sup>. Es esquema 7.1 resume la generación fotocatalítica de hidrógeno basada en la sistema  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{MV}^{2+}$ . El sistema completo incluye una amina alifática como agente sacrificial dador de electrones y nanopartículas de platino como centros catalíticos en la evolución de hidrógeno.



**Esquema 7.1.** Mecanismo de operación del sistema fotocatalítico de generación de hidrógeno basado en  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{MV}^{2+}$  usando ácido etilendiaminetetraacético (EDTA) como agente sacrificial dador de electrones y nanopartículas de platino como catalizador.

Como se indica en el esquema 7.1, el proceso se inicia por absorción de un fotón por parte del  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  para alcanzar el estado excitado triplete. Estos tripletes son inhibidos por  $\text{MV}^{2+}$  (constante de inhibición  $1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $25^\circ \text{C}$ ) en donde se genera  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  y  $\text{MV}^{+\bullet}$ . La amina alifática da un electrón al  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , regenerando el estado de oxidación +II inicial del rutenio, dejando el complejo listo para otro ciclo de absorción de luz transferencia electrónica. La especie  $\text{MV}^{+\bullet}$ , por otra parte, actúa con un relevo electrónico transfiriendo el electrón a las nanopartículas de platino recuperándose la especie  $\text{MV}^{2+}$ . Las nanopartículas de platino actúan como un depósito de electrones y como un centro catalítico en la evolución de hidrógeno.

A fin de acercar los sistemas fotocatalíticos a su aplicación comercial, es aún necesario aumentar la eficiencia global del proceso. En este contexto, el presente capítulo describe que la adición de cucurbit[n]uriles (CBs) aumenta la eficiencia del proceso fotocatalítico, favoreciendo la formación de hidrógeno. Se presentarán datos que apoyan que la explicación más razonable de la producción más eficiente de hidrógeno deriva de un aumento de la eficiencia, en el fenómeno de separación de cargas y en el tiempo de vida más corto de MV catión radical, cuando los CBs están presentes en la disolución. Los CBs son oligómeros cíclicos de unidades de glicoluril unidas por puentes metileno <sup>7-10</sup>. Dependiendo del número de unidades de glicoluril, el CB correspondiente posee diferentes diámetros. La forma de los CBs es la de una capsula hueca con forma de calabaza y que posee dos portales flanqueados por grupos carbonilos. El esquema 7.2 presenta la estructura de los cucurbit[n]uriles y resume sus dimensiones y volúmenes moleculares.



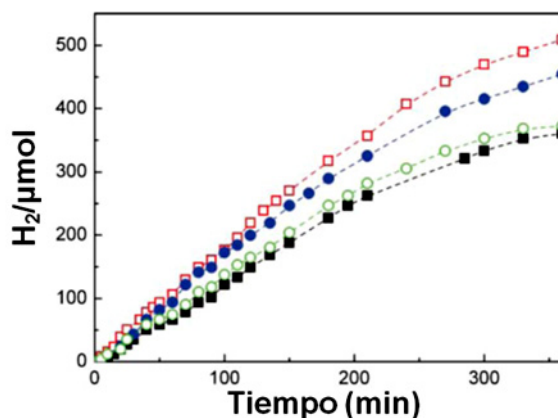
**Esquema 7.2.** Representación de la estructura y dimensiones de los cucurbituriles usados en el presente estudio. <sup>11</sup>

El espacio interno de los cucurbit[n]uriles, puede acomodar una molécula de tamaño suficientemente pequeño para dar lugar a la formación de complejos huésped-hospedador.<sup>12,13</sup> El estudio de la estructura cristalina, constantes de formación y propiedades específicas de los complejos supramoleculares basados en cucurbit[n]uril constituye un tema de interés actual<sup>11-14</sup>. Los estudios pioneros del profesor Kaifer, han demostrado que el metilviológeno ( $MV^{2+}$ ) forma complejos huésped-hospedador con CB[7] con una elevada constante de formación, cuyo valor es  $2.24 \times 10^5 \text{ moles}^{-1}$  medido a 25 °C en agua<sup>15,16</sup>. El grupo de Kim, ha descrito que el CB[8] promueve la dimerización de  $MV^{++}$  catión radical, con una constante de dimerización de  $2 \times 10^7 \text{ moles}^{-1}$  medidos a 25 °C en agua<sup>17</sup>. Considerando que  $MV^{2+}$  se usa como un agente de transferencia electrónica en la generación de hidrógeno fotocatalítica (ver esquema 7.1) y que el rendimiento cuántico relativo, y el tiempo de vida del estado de separación de cargas, juega un papel en la eficiencia del proceso, podría ser que la presencia de CBs con un componente adicional en el sistema fotocatalítico de generación de hidrógeno a partir del agua, pudiera mejorar la eficiencia del proceso. Como se describirá más adelante los resultados obtenidos confirman esta hipótesis, mientras que la técnica de destello láser indica que el papel de los CBs consiste en actuar favoreciendo la transferencia de carga e influyendo sobre el tiempo de vida del catión radical  $MV^{++}$ .

## 7.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

---

Como se ha indicado, el objetivo del presente capítulo es determinar la influencia que la presencia de CBs ejerce en la eficiencia de la generación de hidrógeno en el sistema homogéneo  $Ru(bpy)_3^{2+}$ - $MV^{++}$ . Con este propósito, procedimos a determinar el perfil temporal de la evolución de  $H_2$  en un sistema consistente en  $Ru(bpy)_3^{2+}$ ,  $MV^{2+}$ , EDTA y Pt coloidal. La figura 7.1 muestra el volumen de hidrógeno generado en función del tiempo de irradiación, tras haber realizado el experimento control en ausencia de CBs, llevamos a cabo experimentos análogos añadiendo CB[6], CB[7] y CB[8] en concentraciones saturadas ( $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). Como puede verse en la figura 7.1, la presencia de CBs aumenta la formación de  $H_2$ . Más aún, se observó una relación entre el tamaño del CB y la mejora en la generación de  $H_2$ .



**Figura 7.1.** Perfiles temporales de generación de hidrógeno en ausencia (■) y en presencia de CB[6](○), CB[7] (●) y CB[8](□).

**Tabla 7.1.** Velocidades iniciales de generación de hidrógeno ( $r_0$ ) y cantidad de hidrógeno producido a un tiempo de irradiación a 6h condiciones de operación  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{MV}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{EDTA}] = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Pt colooidal}] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{CB}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

sistema	$r_0/\mu\text{mol min}^{-1}^a$	$\text{H}_{2,6\text{h}}/\mu\text{mol}$
Sin CB	1.140	360.4
CB[6]	1.304	372.1
CB[7]	1.571	453.4
CB[8]	1.864	509.2

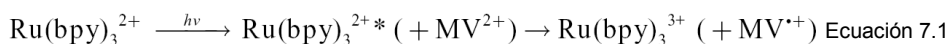
<sup>a</sup>  $r_0$ : velocidad inicial de generación de hidrógeno determinada a partir de la pendiente a  $t=0$  del correspondiente perfil temporal indicado figura 1.

A fin de proporcionar datos cuantitativos, la tabla 7.1 resume las velocidades iniciales de generación de hidrógeno y la cantidad total de hidrógeno formada a las 6h de irradiación. La velocidad inicial, se obtuvo a partir de la pendiente de la curva de evolución de hidrógeno medida a  $t=0$ . Los datos indicados en la tabla 7.1 indican claramente una influencia beneficiosa motivada por la presencia de CBs sobre la generación fotocatalítica de Hidrógeno.

A fin de proporcionar una racionalización de los resultados experimentales que muestran la influencia positiva de CB en la formación de  $\text{H}_2$ , llevamos a cabo experimentos

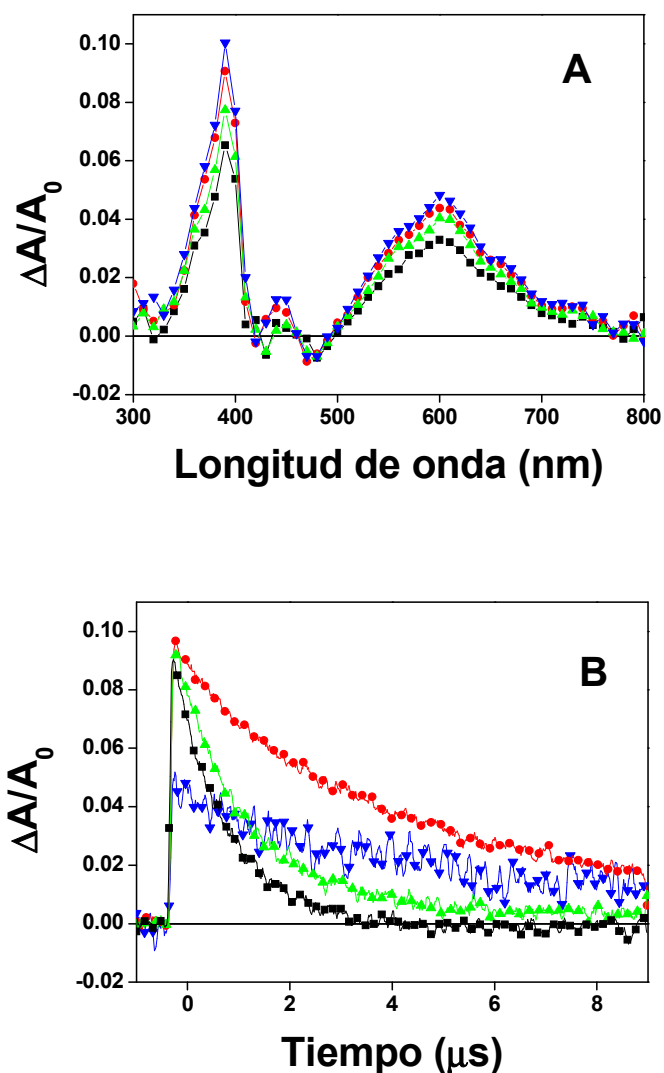


de destello láser en los cuales el catión radical  $MV^{•+}$  era generado en disoluciones acuosas en ausencia de cucurbit[n]uril, en presencia de CB[6] y complejoado con CB[7] y CB[8]. Como ya se ha indicado  $MV^{2+}$ , forma complejos u hospedador fuertes con CB[7] y CB[8]<sup>16,17</sup>. Tras excitación con un láser de 532 nm de una disolución de  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , conteniendo  $MV^{2+}$ , los espectros de especie transitoria correspondientes mostraron la formación de  $MV^{•+}$ , caracterizados por un pico agudo e intenso a 390 nm acompañado de una banda ancha menos intensa y estructurada entre 500 y 750 nm (figura 7.2). Los perfiles temporales de las señales registradas a 390 y 600nm fueron coincidentes, indicando que corresponden a la misma especie. Esta especie transitoria está de acuerdo con estudios anteriores, que han demostrado que el estado excitado triplete de  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , generado por excitación fotoquímica, sufre inhibición por transferencia de un electrón por  $MV^{2+}$  actuando este catión como especie aceptora de electrones<sup>19-21</sup>. La ecuación 7.1 indica el proceso fotoquímico y la naturaleza de las especies generadas.



La mayor absorptividad molar de  $MV^{•+}$  comparada con la del catión  $Ru(bpy)_3^{3+}$  determina que  $MV^{•+}$  sea la única especie fácilmente detectable por espectroscopia resuelta en tiempo.

Cuando experimentos análogos se llevaron a cabo, usando exactamente las mismas concentraciones de  $Ru(bpy)_3^{2+}$  y  $MV^{2+}$  en presencia de CB[6], CB[7] y CB[8] resultados similares, es decir, generación fotoquímica de  $MV^{•+}$  a través de una transferencia electrónica fotoinducida desde el triplete del  $Ru(bpy)_3^{2+}$ . No se observaron diferencias en el espectro UV-Visible de las disoluciones antes y después de la fotólisis por destello láser. En particular, la densidad óptica a la longitud de onda del láser de 532 nm de todas las disoluciones fue idéntica. Sin embargo, aunque no se observaron diferencias en el proceso fotoquímico por la presencia de CBs, se notó que la eficiencia relativa de la transferencia electrónica fotoinducida y la concentración inicial de  $MV^{•+}$  generada por láser y determinada por el valor máximo de  $\Delta A/A_0$  en la señal transitoria, varía significativamente con respecto a la situación donde diferentes CBs están presentes. La figura 7.2 presenta unos espectros de especie transitoria seleccionados mostrando la formación de  $MV^{•+}$  así como los perfiles temporales de las señales sin normalizar medidos a 390nm. Puesto que las disoluciones eran ópticamente de la misma densidad a 532 nm y contenían idénticas concentraciones de  $Ru(bpy)_3^{2+}$  y  $MV^{2+}$ , las diferencias en los valores máximos de  $\Delta A/A_0$  indican la influencia



**Figura 7.2.** A) espectros de especie transitoria registrados 1.6  $\mu$ s tras excitación con un láser a 532 nm de disoluciones acuosas purgadas con nitrógeno de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $5 \times 10^{-4} \text{M}$ ) y  $\text{MV}^{2+}$  ( $5 \times 10^{-4} \text{M}$ ) en ausencia ( $\blacktriangledown$ ) y en presencia de CB6( $\blacksquare$ ), CB7( $\bullet$ ) y CB8( $\blacktriangle$ ) ( $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ). (B) perfiles temporales de las señales registradas a 390 nm tras excitación con un pulso de láser a 532 de las disoluciones anteriores. Las señales no han sido normalizadas y todas las disoluciones son ópticamente de la misma densidad a 532 nm. Las señales registradas para disoluciones acuosas de  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y  $\text{MV}^{2+}$  en ausencia ( $\blacktriangledown$ ) y en presencia de CB[6]( $\blacksquare$ ), CB[7]( $\bullet$ ) o CB[8]( $\blacktriangle$ ).

que la presencia de CBs ejerce en el rendimiento cuántico de separación de cargas. Se determinó, un rendimiento cuántico relativo de separación de cargas ( $\phi_{cs}$ ), definido por la relación entre los valores de  $\Delta A/A_0$  y el valor más alto de  $\Delta A/A_0$ , el cual se obtiene para el sistema  $CB[7]-Ru(bpy)_3^{2+}-MV^{2+}$  (considerado como 100%). Como puede verse en la figura 7.2 todos los CBs exhiben una influencia muy similar que dobla prácticamente el rendimiento cuántico medido en ausencia de CBs.

Además de la influencia de los CBs en el rendimiento cuántico de separación de carga, los CBs también juegan un papel en el tiempo de vida del estado de separación de cargas. Un análisis cinético de la desaparición de la señal medida a 390 nm, mediante ajuste del perfil de la señal a dos cinéticas consecutivas de primer orden, permitió determinar las constantes de velocidad de desaparición y su contribución relativa. La tabla 7.2 resume las eficiencias relativas de separación de carga, así como los valores y porcentajes de los dos tiempos de vida. El origen de los dos tiempos de vida podría ser la existencia de dos poblaciones de  $MV^{+}$ , dependiendo del grado de asociación del par iónico con los aniones correspondientes. Con respecto a los tiempos de vida es digno de hacer notar que el CB6 ejerce una influencia notable acortando los tiempos de vida de  $MV^{+}$  incluso aunque no forme complejos de inclusión.

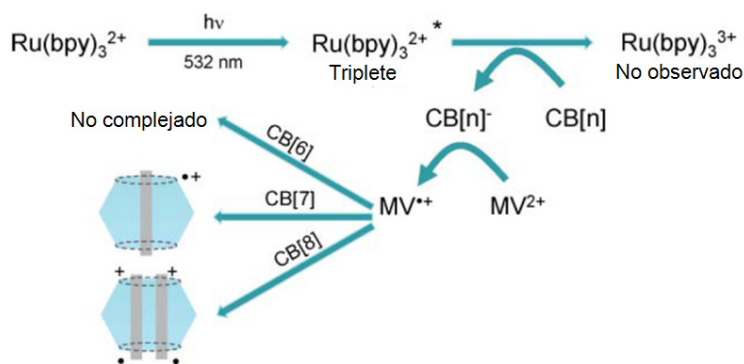
**Tabla 7.2. Tiempos de vida ( $\tau_1$  y  $\tau_2$ ) y sus porcentajes correspondientes (% $\tau_1$  y % $\tau_2$ ) obtenidos a partir del ajuste de las señales medidas a 390 nm a una cinética con dos términos de primer orden; también se incluyen los rendimientos cuánticos relativos ( $\phi_{cs}$ ) de generación  $MV^{+}$ .**

Sistema	$\tau_1 / \mu s$	% $\tau_1$	$\tau_2 / \mu s$	% $\tau_2$	$\phi_{cs}$
$Ru(bpy)_3^{2+}-MV^{2+}$	5.94	84	0.76	16	54
$CB[6]-Ru(bpy)_3^{2+}-MV^{2+}$	1.06	100	-	-	96
$CB[7]-Ru(bpy)_3^{2+}-MV^{2+}$	5.12	86	0.98	14	100
$CB[8]-Ru(bpy)_3^{2+}-MV^{2+}$	1.95	50	0.96	50	98

Por consiguiente, el estudio mediante la técnica de destello láser revela que la presencia de CB[7] ejerce dos efectos diferentes en el proceso fotoquímico. Por un lado, la presencia de los tres CBs aumenta la separación de carga en un valor similar en los tres casos. Este efecto, podría ser beneficioso para la generación de  $H_2$ , pero si este fuera el único factor que influye en el aumento de la producción de  $H_2$ , esta debería ser similar para los tres CBs, puesto que los tres CBs exhiben rendimientos cuánticos relativos de

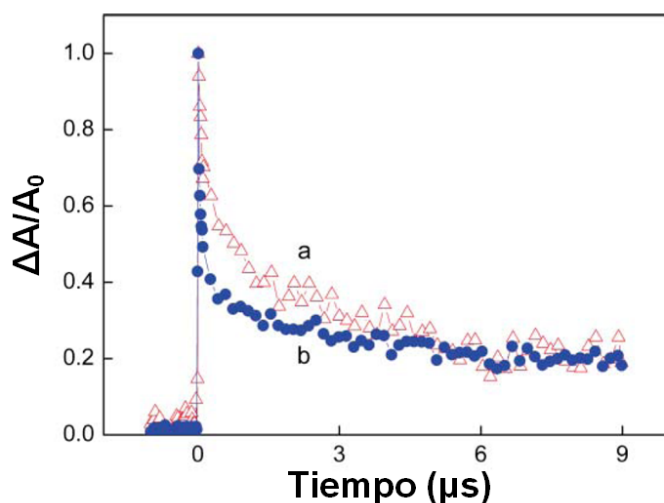
separación de carga similares. Por otro lado, la presencia de CBs acorta, en algún caso significativamente, el tiempo de vida de  $MV^{++}$ . Con respecto a la influencia que el tiempo de vida de  $MV^{++}$ , cada CB manifiesta un comportamiento diferente y este factor debe contribuir para explicar las diferencias observadas en la generación de  $H_2$  dependiendo de los CBs.

Basándonos en la evidencia proporcionada por la técnica de destello láser, el efecto de la presencia de CBs en la generación de  $H_2$  puede ser racionalizado por la influencia en la eficiencia relativa de separación de carga, mientras que las diferencias entre ellos dependen en el tiempo de vida del  $MV^{++}$  y su habilidad para transferir electrones al Pt. Puesto que es conocido que el CB[6] no forma ningún complejo con  $MV^{2+}$ , debido a las pequeñas dimensiones de su cavidad <sup>15</sup>, y a fin de explicar el efecto muy similar de todos los CBs en el  $\phi_{cs}$  independientemente de su tamaño, proponemos que los CBs están actuando como relevos en la transferencia electrónica, probablemente cogiendo electrones de los grupos carbonilo haciendo la transferencia de los electrones  $Ru(bpy)_3^{2+}$  en el estado excitado al  $MV^{2+}$  más eficiente. El esquema 7.3 resume la propuesta mecanística para racionalizar la influencia de los CBs. Sin embargo, el orden experimental de aumento en la producción de  $H_2$  no sigue el orden de los tiempos de vida determinados para el catión radical  $MV^{++}$  registrado en presencia de los CBs y, por consiguiente, el orden experimental observado tiene que ser una combinación de factores incluyendo tiempos de vida  $MV^{++}$ , la habilidad de  $MV^{++}$ -CB para actuar como un agente de transferencia electrónica al Pt coloidal y la localización específica de los electrones en el sistema.



**Esquema 7.3.** Propuesta mecanística para racionalizar la influencia de la presencia de CBs en rendimiento cuántico de formación de  $MV^{++}$ . La falta de formación del complejo de inclusión y las estequiometrias 1:1 y 2:1 de los complejos  $MV@CB[7]$  y  $MV@CB[8]$  está basada en las referencias 15-17.

Finalmente, se llevó a cabo otro experimento en el cual tras generación del catión radical  $MV^{2+}$  por fotólisis directa, a 355 nm del complejo  $MV^{2+}@CB[8]$ , se estudió su interacción con platino coloidal. Se observó, que el perfil temporal de la señal correspondiente al catión radical  $MV^{2+}$  medida a 390 nm, cambia gradualmente al aumentar la concentración del platino coloidal. Este hecho indica, que incluso cuando se encuentra encapsulado en CB[8], el catión radical  $MV^{2+}$  es capaz de transferir electrones a las nanopartículas de platino. La figura 7.3 ilustra el cambio de la señal correspondiente a la especie  $MV^{2+}@CB[8]$  cuando se añade platino coloidal.



**Figura 7.3.** Perfiles temporales de la señales transitorias correspondientes a  $MV^{2+}$  medidas a 390 nm tras excitación con un destello láser a 355nm (15 mJ por pulso, 10 ns anchura de banda a mitad de potencia) de una disolución de  $MV^{2+}(1 \times 10^{-4}M)$  y  $CB[8](1 \times 10^{-4}M)$  purgada por  $N_2$  en ausencia a) y presencia de b) platino coloidal ( $4.5 \times 10^{-5}M$ ).

Como puede verse en la figura 7.3, tras adición de Pt coloidal la señal inicial se vuelve mucho más rápida, pero a tiempos más largos la señal residual es independiente de la presencia de platino. Estos resultados fueron interpretados, considerando que alrededor del 78%  $MV^{2+}@CB[8]$  sufre una inhibición rápida por transferencia electrónica a las nanopartículas de platino, mientras hay una población del 22% de  $MV^{2+}@CB[8]$  que no interacciona con el platino, probablemente porque son mucho menos accesibles a las nanopartículas. Esta población residual de  $MV^{2+}$  que no resulta inhibida por Pt vive un tiempo similar en ausencia o en presencia de CB[8].

### 7.3. CONCLUSIONES.

---

El presente capítulo, muestra resultados que indican que la presencia de cucurbituriles aumenta la eficiencia del sistema clásico EDTA-Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>- MV<sup>2+</sup>-Pt para la producción de H<sub>2</sub> con luz visible. Este efecto deriva de la influencia de la presencia de CBs en la eficiencia de la transferencia electrónica fotoinducida entre Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> en su estado excitado triplete y MV<sup>2+</sup>. Además, dependiendo del tamaño del CB se han observado cambios significativos en el tiempo de vida de MV<sup>2+</sup>. La combinación de estos dos efectos (aumento de rendimiento cuántico relativo de separación de cargas y tiempo de vida más corto) es el responsable de que el CB[8] sea el cucurbituril más eficiente para el aumento de la producción fotocatalítica de hidrogeno.

### 7.4. Referencias bibliográficas.

- [1] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo and J. M. Thomas, *Catal. Today*, 2007, **122**, 51-61.
- [2] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2007, **11**, 401-425.
- [3] J. Nowotny, C. C. Sorrell, L. R. Sheppard and T. Bak, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **30**, 521-544.
- [4] H. Tributsch, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 5911-5930.
- [5] J. Kiwi and M. Gratzel, *Nature*, 1979, **281**, 657- 658.
- [6] H. Sun, A. Yoshimura and M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 5058-5064.
- [7] J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti and L. Isaacs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 4844-4870.
- [8] J.W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H. J. Kim and K. Kim, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 621-630.
- [9] W. L. Mock, *Top. Curr. Chem.*, 1995, **175**, 1-24.
- [10] A. Schroder, H.B. Melkburg and F. Vogtle, *Top. Curr. Chem.*, 1994, **172**, 179-201.

- [11] L. Isaacs, *Chem. Commun.*, 2009, 619-629.
- [12] K. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 96-107.
- [13] J. Mohanty and W. M. Nau, Ultrastable rhodamine with cucurbituril, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 3750-3754.
- [14] P. Montes-Navajas, L. Teruel, A. Corma and H. Garcia, *Chem.–Eur. J.*, 2008, **14**, 1762-1768.
- [15] W. Ong, M. Gomez-Kaifer and A. E. Kaifer, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1791-1794.
- [16] W. Ong and A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 1383–1385.
- [17] W. S. Jeon, H. J. Kim, C. Lee and K. Kim, *Chem. Commun.*, 2002, 1828–1829.
- [18] P. A. Brugger, P. Cuendet and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2923-2927.
- [19] P. K. Dutta and J. A. Incavo, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 4443-4446.
- [20] P. K. Dutta and W. Turbeville, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 9410-9416.
- [21] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi and M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 2720-2730.





# CAPÍTULO 8.

## ESTUDIO FOTOFÍSICO DE TRES MATERIALES RETICULARES METAL-ORGÁNICO CON PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS.

<b>8.1. INTRODUCCIÓN</b>	167
<b>8.2. RESULTADOS</b>	168
8.2.1. Estudios de láser flash fotólisis del material MIL 125(Ti)-NH <sub>2</sub>	168
8.2.2. Captura de electrones y huecos.	173
8.2.3. Estudios de láser flash fotólisis de los materiales AF513c y AF282c.	175
8.2.3. DESACTIVACION CON Fe <sup>3+</sup>	179
8.2.3.1. Medidas de fluorescencia.	179
8.2.3.2. Medidas de láser flash fotólisis.	180
<b>8.3. CONCLUSIONES</b>	184
<b>8.4. Referencias bibliográficas.</b>	185



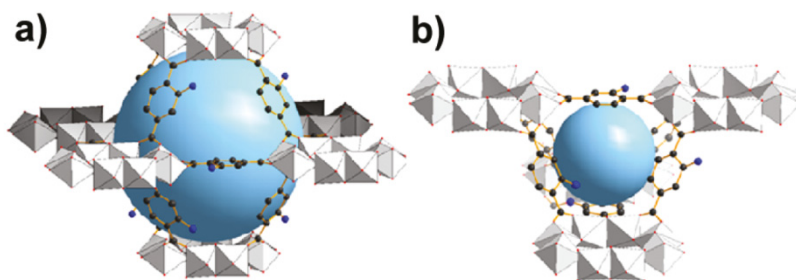
## 8.1. INTRODUCCIÓN

---

El presente capítulo, describe los resultados relativos al comportamiento fotofísico de tres materiales reticulares metal orgánico, que han sido preparados en el instituto de materiales Lavoisier. El primero de ellos, conocido como material MIL125(Ti)-NH<sub>2</sub> posee una fórmula de [Ti<sub>8</sub>-O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>(BDC-NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (BDC=[O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>]) y está constituido por una estructura, en la cual existen nodos formados por octámeros cíclicos de octaedros de TiO<sub>5</sub>(OH) unidos por los vértices y las aristas. Estas unidades octaméricas de titanio se encuentran coordinadas a unidades de aminotereftalato, que unen los octámeros y originan la red tridimensional<sup>18</sup>. La figura 8.1, ilustra las unidades estructurales del material MIL125(Ti)-NH<sub>2</sub>, donde se resaltan las cavidades definidas por la unión de los octámeros con los tereftalatos. Estas cavidades son de dos tipos: una de ellas con forma de octaedro y diámetros accesibles de 12.55 Å y la otra en forma de tetraedro y con dimensión de 6.13 Å. A estas cavidades se accede a través de ventanas triangulares que poseen una apertura entre 5 y 7 Å<sup>23</sup>. Se ha descrito que el material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> es térmicamente robusto hasta temperaturas cercanas a 400 °C. El área superficial BET para este material es de 1550 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y su volumen de microporo es de 0.65 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

Puesto que, el dióxido de titanio es el semiconductor<sup>1-3</sup> más ampliamente empleado en fotocatalisis, y teniendo en cuenta que existen precedentes que indican que agregados atómicos de unos cuantos átomos de Ti se comportan como “puntos cuánticos”, resulta lógico anticipar, que el material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> podría presentar actividad fotocatalítica. Como se ha comentado en la introducción, uno de los temas que está atrayendo un gran interés en el área de materiales reticulares metal-orgánico es la habilidad

de los mismos para actuar como semiconductores. A la vista de estos precedentes, resulta lógico considerar que el material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, puede exhibir un comportamiento fotofísico análogo al de materiales semiconductores. De hecho, se ha descrito que la irradiación con luz UV del material MIL 125 conteniendo alcohol bencílico <sup>4</sup> conduce a la fotooxidación de este alcohol y las evidencias espectroscópicas basadas en absorción UV-Visible y en EPR, indican que esta fotooxidación ocurre por transferencia electrónica inducida por absorción de luz por parte del material MIL 125 con la formación como intermedio de iones Ti<sup>III</sup>.



**Figura 8.1.** Estructura del MIL125(Ti)-NH<sub>2</sub>.

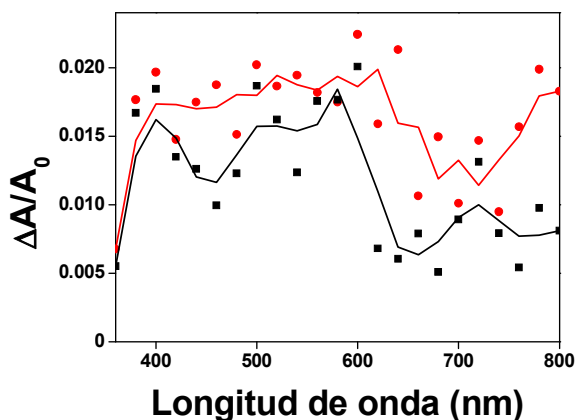
## 8.2. RESULTADOS

---

### 8.2.1. Estudios de láser flash fotólisis del material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>.

A fin de obtener evidencias espectroscópicas directas sobre el comportamiento fotofísico del material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, fue estudiado mediante la técnica de destello láser, tanto como material en polvo como en una suspensión acuosa.

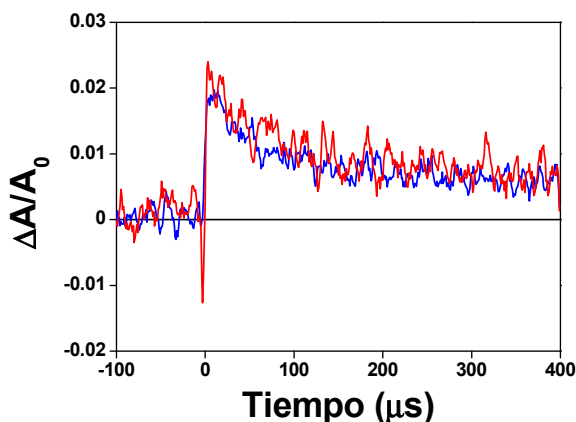
Cuando muestras sólidas de MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> purgadas con nitrógeno, se exponen al pulso de un láser de 355 nm, se obtiene una señal transitoria, cuyo espectro se caracteriza por un continuo en todo el rango de longitud de onda accesible en la técnica de reflectancia difusa, sin que se aprecien bandas definidas. La figura 8.1, muestra espectros registrados por la técnica de reflectancia difusa para la muestra MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, medidas en presencia de nitrógeno y oxígeno tras el pulso del láser.



**Figura 8.1.** Espectros registrados por la técnica de reflectancia difusa para la muestra MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> medidas en presencia de nitrógeno (■) y oxígeno (●) tras el pulso del láser de 355nm.

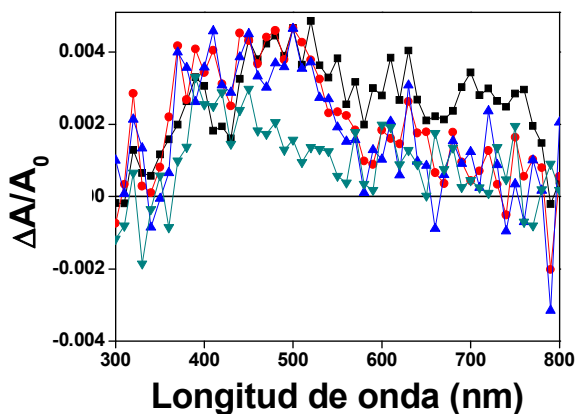
El perfil temporal de la señal, fue coincidente en todo el rango de longitudes de onda, y se caracteriza por una aparición instantánea en la escala de tiempos de  $\mu$ s, seguida de un decaimiento con un tiempo de vida de unos 200  $\mu$ s. La figura 8.2 muestra la evolución temporal de la señal a diferentes longitudes de onda.

La presencia de oxígeno produce una disminución en la intensidad de la señal, aunque pequeñas variaciones en el espectro que siga siendo un continuo en la región espectral entre 300 y 800 nm. La figura 8.1, proporciona una comparación entre los espectros de especie transitoria registrados para el material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. La presencia de oxígeno acorta el tiempo de vida de la señal, a la vez que disminuye su intensidad.



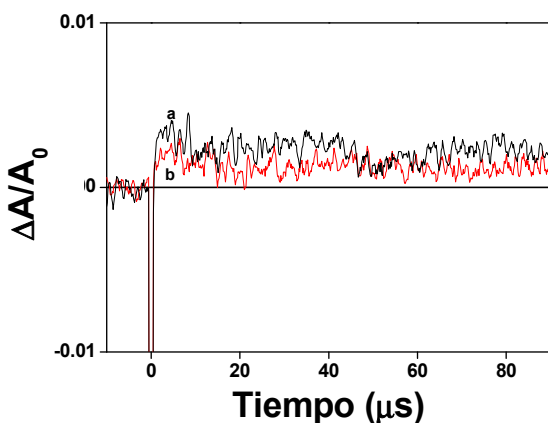
**Figura 8.2.** Perfiles temporales de la muestra MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> registrados a diferentes longitudes de onda: 400, 550 y 700 nm.

Un espectro, similar al comentado anteriormente para muestras sólidas opacas, se pudo obtener suspendiendo el material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> en disolución acuosa y registrando el espectro mediante transmisión. Para estas suspensiones purgadas con nitrógeno, se observa igualmente un espectro caracterizado por una absorción continua en todo el rango de longitudes de onda, pero con un máximo relativo alrededor de 500nm. La figura 8.3 muestra una serie de espectros registrados por transmisión para suspensiones del material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> en agua, purgadas con nitrógeno y registrados a tiempos diferentes tras el pulso del láser. La mayor resolución y relación señal ruido empleando suspensiones, puede ser una manifestación de la ventaja de emplear como técnica de detección, la transmisión frente a la reflectancia difusa.



**Figura 8.3.** Espectro transitorio de las especies excitadas de una disolución acuosa de MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> purgada en N<sub>2</sub> registrados a 1.52 (■), 4.32 (●), 8.72 (▲) y 81.2 (▼) μs tras un pulso del láser de 355nm.

El perfil temporal de las señales, fue también coincidente en todo el rango de longitudes de onda, cuando el espectro se registró para suspensiones acuosas MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>. Presentaron un tiempo de vida de 90 μs, inferior al que se registra para muestras sólidas, lo cual puede ser debido a una mayor velocidad de difusión de las especies transitorias en estas condiciones.

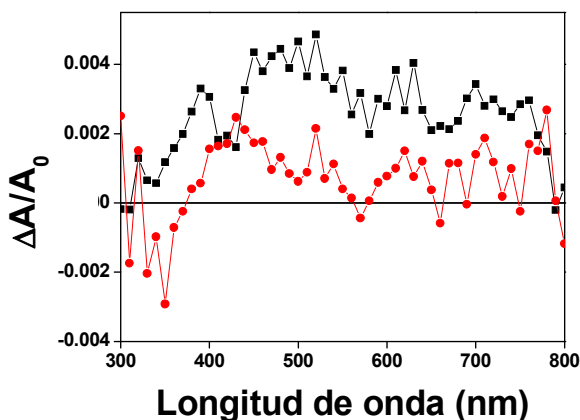


**Figura 8.4.** Comparación del perfil temporal de la señal registrado a 430 nm medido para la suspensión de MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> purgada bajo atmósfera de nitrógeno (a) o de oxígeno (b).

Como en el caso anteriormente comentado, cuando la suspensión acuosa de MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, se purgó con oxígeno, se observó una disminución en la intensidad máxima en la señal y un acortamiento de los tiempos de vida. La figura 8.4 muestra una comparación del perfil temporal de la señal, registrado a 430 nm, medido para la suspensión de MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, purgada bajo atmosfera de nitrógeno o de oxígeno.

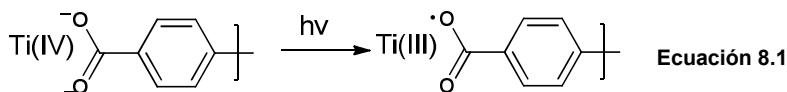
Sin embargo, un hecho notable, que probablemente deriva de la mayor resolución, que se consigue cuando el espectro de especie transitoria se registra por transmisión en suspensiones acuosas, fue la influencia del oxígeno en el espectro obtenido para suspensiones de MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>. La figura 8.5 presenta una comparación de los espectros de especies transitoria, registrados en suspensión acuosa para la muestra MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> purgada en nitrógeno y en oxígeno. La diferencia entre ambos espectros, puede corresponder a una especie que está presente cuando el experimento se lleva a cabo en nitrógeno, pero que sufre inactivación cuando el oxígeno está presente en el sistema. Considerando la naturaleza de las especies que son inhibidas por oxígeno y que incluye estados excitados tripletes, radicales centrados en el carbono, iones radicales y electrones, además de los precedentes describiendo la fotoactividad del material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> como fotocatalizador en la oxidación de alcohol bencílico, así como los tiempos de vida tan largos de la señal, que descarta el que ésta sea debida a estados electrónicos excitados, parece razonable atribuir la diferencia entre los espectros en nitrógeno y oxígeno a electrones generados en el proceso fotoquímico. En efecto Ferey y colaboradores <sup>4</sup>, han descrito que la absorción de luz por parte del material MIL 125 da lugar a electrones atrapados en el titanio formando especies Ti<sup>III</sup> que son detectables por absorción UV-Visible y por EPR. Estos electrones localizados en iones titanios, reaccionarían con oxígeno y sufrirían una reoxidación a Ti<sup>IV</sup> debida al oxígeno, por lo que podrían estar ausentes si el espectro transitorio se registra en presencia de este gas.





**Figura 8.5.-** Espectros transitorios de especies excitadas registrados a 1.52  $\mu$ s tras excitación con un pulso de láser 355 nm una suspensión acuosa de la muestra MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> purgada en nitrógeno (■) y en oxígeno (●).

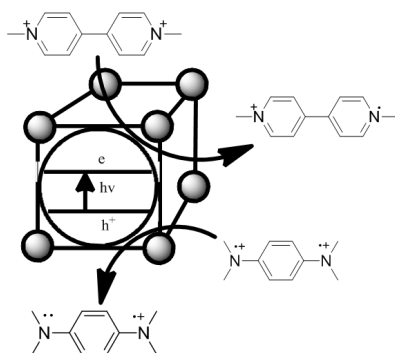
De acuerdo con la asignación anterior, al espectro diferencia entre los espectros registrados en nitrógeno y oxígeno a electrones atrapados en iones titanio, el fenómeno más razonable que ocurriría por excitación del material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> sería la separación de cargas, con la generación de huecos positivos sobre los ligandos orgánicos y principalmente localizados en los grupos carboxilatos y la transferencia del electrón con la generación de especies Ti<sup>3+</sup>. La ecuación 8.1 resume esta propuesta.



### 8.2.2. Captura de electrones y huecos.

Al objeto de aportar evidencias adicionales sobre el comportamiento del material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> como semiconductor, se llevaron a cabo ensayos adicionales con suspensiones de este sólido purgadas con nitrógeno, en presencia de moléculas sonda que actúan como aceptores (metil viológeno)<sup>5</sup> o dadoras (N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamina) de electrones. En estos ensayos, y a fin de establecer comparaciones válidas, se estudió simultáneamente el comportamiento de suspensiones de TiO<sub>2</sub> como semiconductor y

suspensiones de  $\text{SiO}_2$ , que es un material aislante fotoquímicamente inerte y no debería conducir a la generación de especies transitorias. El objetivo que se persigue; es la generación de los iones radicales de ambas sondas y que pueden ser visualmente detectados gracias a su intensa coloración y a su largo tiempo de vida. Los procesos que se pretenden observar se indican en el esquema 8.1.

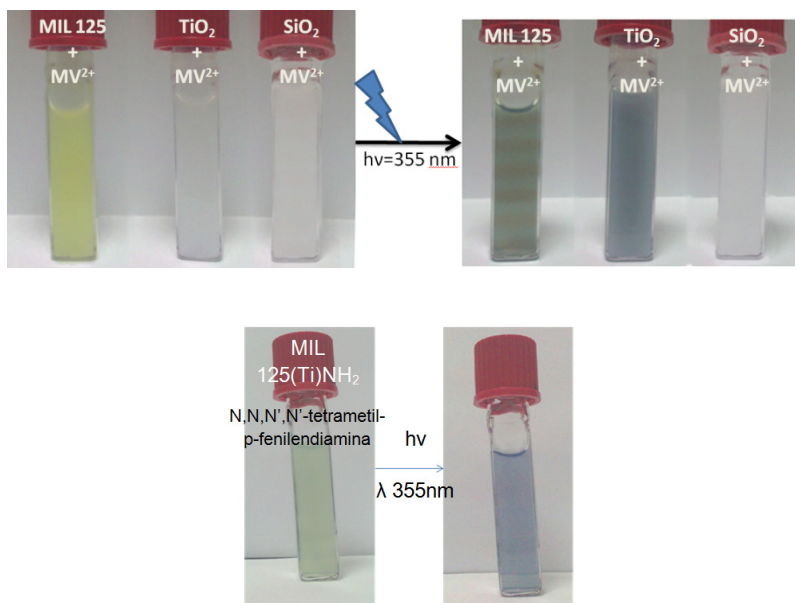


**Esquema 8.2.** Procesos generados mediante excitación con luz monocromática (355nm) de una disolución acuosa que contiene MIL 125(Ti)- $\text{NH}_2$  con  $\text{MV}^{2+}$  o PDA.

Como pone de manifiesto el esquema 8.2, la observación en experimentos diferentes y complementarios de los cationes radicales de ambas especies, como consecuencia de la irradiación fotoquímica del material MIL 125(Ti)- $\text{NH}_2$ , permitiría establecer sin ambigüedad la existencia en el sólido de fenómenos de transferencia electrónica fotoinducida, que es un requisito para el comportamiento de los mismos como un sólido semiconductor.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 8.6. En ella se observa, que la muestra de óxido de titanio ( $\text{P25}$ )<sup>5</sup>, genera por iluminación especies de color azul, característica de los cationes radicales implicados. En contraste, la prueba en blanco consistente en la irradiación de las dos moléculas sonda con  $\text{SiO}_2$  no da lugar a coloración de la suspensión. Como era de esperar, en vista a, los resultados obtenidos mediante la técnica de destello láser, demuestran que la fotoactividad del sólido MIL 125(Ti)- $\text{NH}_2$ , la irradiación de este material reticular poroso, presenta un comportamiento análogo al del  $\text{TiO}_2$ . De acuerdo con el esquema 8.2, se debe producir una separación de carga, tal y como ocurre en un semiconductor. Quedaría por determinar la movilidad de estos electrones, y huecos, la densidad de transportadores, así como la posición relativa de las

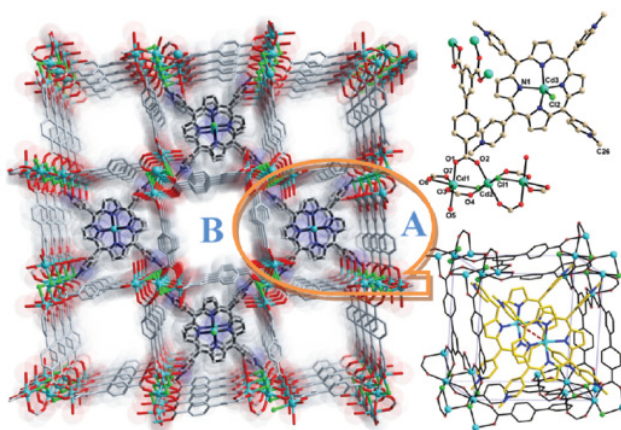
bandas de conducción y valencia. La movilidad electrónica en el estado de separación de cargas es igualmente un requisito para en el comportamiento de un semiconductor.



**Figura 8.6.** Las fotografías muestran suspensiones acuosas de MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, conteniendo MV<sup>2+</sup> (arriba) y N,N,N',N'-p-fenilendiamina (abajo) antes y después de irradiarlas con un láser de 355nm.

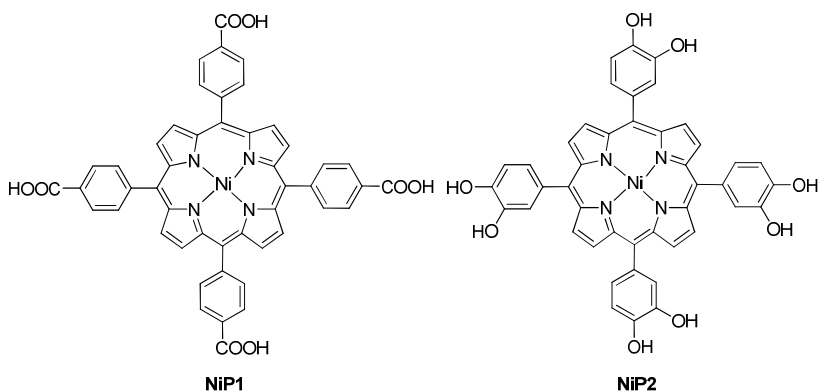
### 8.2.3. Estudios de láser flash fotólisis de los materiales AF513c y AF282c.

Los otros dos materiales reticulares metal-orgánico, cuya fotoquímica ha sido estudiada se denotan como AF513 y AF282c. Ambos tienen en común la existencia de iones de Fe<sup>3+</sup> que actúan como puntos nodales de la red y el hecho de que los ligandos orgánicos tetrapodales están constituidos por una porfirina de níquel. La diferencia entre ambos materiales, es el sustituyente de los grupos fenileno en posiciones meso del macrociclo porfirínico y que en el material AF282c, es un grupo carboxílico en posición para mientras que para el material AF513, se trata de dos grupos OH en posiciones meta y para respecto al carbono de unión entre el anillo bencénico en posición meso y el macrociclo de porfirina. Aunque la estructura reticular de estos dos materiales no es aún conocida, se especula en que esta podría ser similar a la que ha sido recientemente descrita por el grupo de Eddaoudi<sup>6,7</sup> y cuya estructura se ilustra en la figura 8.7.

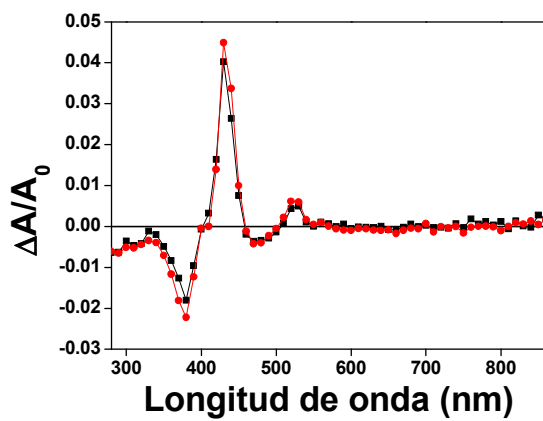


**Figura 8.7.** Posible estructura reticular de AF513 y AF283c.<sup>6</sup>

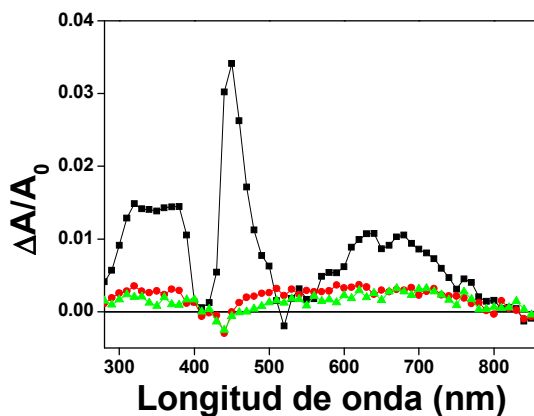
La caracterización fotoquímica en disolución de los dos ligandos porfirínicos, NiP1 y NiP2, mediante la técnica de destello láser, dio lugar a la detección de dos especies transitorias, tal y como se muestran en la figura 8.8 y 8.9. Que fueron atribuidas al estado excitado triplete, en el caso de  $\text{NiP}(\text{OH})_2$  y al estado de transferencia de carga ligando metal en el caso de la porfirina  $\text{NiP}(\text{CO}_2^-)$ . Esta asignación, está de acuerdo con el comportamiento fotoquímico descrito para otras porfirinas metálicas en disolución, en función de los sustituyentes presentes en los anillos fenileno en posición meso del macrociclo, así como con el comportamiento de las especies transitorias frente a agentes inhibidores. Así, el espectro transitorio registrado para  $\text{NiP}(\text{OH})_2$  es inhibido por oxígeno, mientras que el espectro de  $\text{NiP}(\text{CO}_2^-)$  no es inhibido por oxígeno, pero sí por trietilamina. Las figuras 8.10 y 8.11 muestran los perfiles de desaparición de la señal, medidos a la longitud de onda de los máximos de estas dos porfirinas, en presencia de estos agentes inhibidores para ilustrar los comportamientos anteriormente comentados.



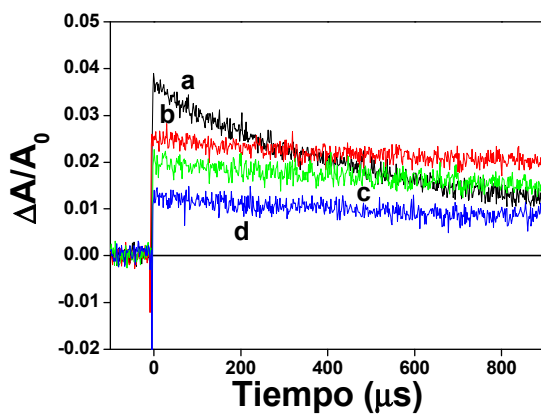
**Esquema 8.2.-** Estructuras moleculares de las porfirinas utilizadas como ligandos.



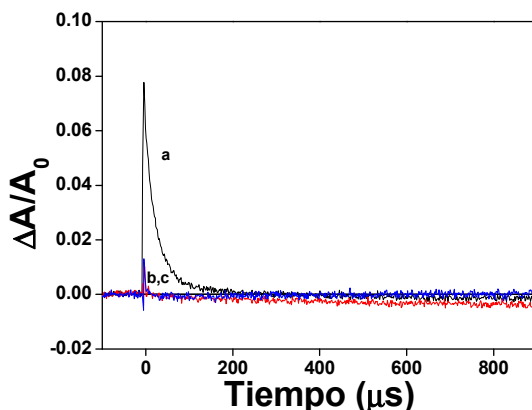
**Figura 8.8.** Espectros transitorios de especies excitadas registrados a 1.52  $\mu$ s tras excitación con un pulso de láser 532 nm una disolución de la NiP1 en acetonitrilo purgada en nitrógeno (■) y en oxígeno (●).



**Figura 8.9.** Espectros transitorios de especies excitadas registrados a 1.52  $\mu$ s tras excitación con un pulso de láser 532 nm una disolución de la NiP2 en acetonitrilo purgada en nitrógeno (■), en oxígeno (●) y con 5 (▼)  $\mu$ L de TEA.



**Figura 8.10.** Perfiles temporales de las especies excitadas una disolución de la NiP1 en acetonitrilo purgada en nitrógeno (a), con 5 (b), 10 (c) y 20 (d)  $\mu$ L de TEA registrados a 430 nm tras excitación con un pulso de láser 532 nm.



**Figura 8.11.** Perfiles temporales de las especies excitadas una disolución de la NiP1 en acetonitrilo purgada en nitrógeno (a), en oxígeno (b), y con 5 (c)  $\mu\text{L}$  de TEA registrados a 450 nm tras excitación con un pulso de láser 532 nm.

### 8.2.3. DESACTIVACION CON $\text{Fe}^{3+}$

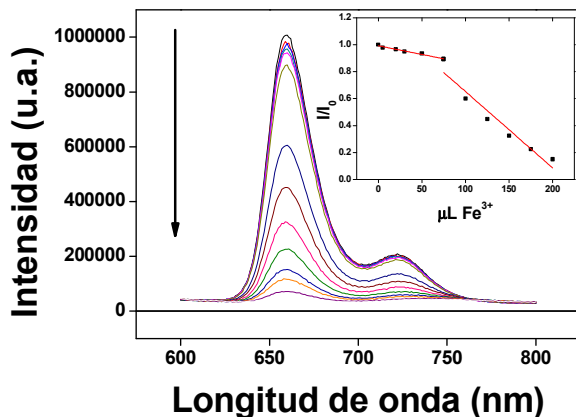
---

Considerando la constitución de los materiales reticulares metal-orgánicos y el hecho de que en ambos materiales AF282c y AF523, los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran coordinados a las porfirinas, estudiamos el comportamiento fotoquímico de disoluciones en acetonitrilo de los ligandos NiP1 y NiP2 frente a cantidades crecientes de  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 8.2.3.1. Medidas de fluorescencia.

Para el caso de la  $\text{NiP}(\text{CO}_2^-)$ , donde se observa emisión de fluorescencia, la presencia de cantidades crecientes de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $2.1 \times 10^{-4}\text{M}$ ), produce una inhibición de la emisión, lo que indica una interacción de estos iones con el estado electrónico singlete de la NiP. La figura 8.12, muestra el comportamiento de la fluorescencia frente a concentraciones iniciales de  $\text{Fe}^{3+}$  y una representación de Stern Volmer de la variación de la intensidad relativa frente a la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ . Estudios similares para la porfirina  $\text{NiP}(\text{OH})_2$ , no fueron posibles, debido a que esta porfirina no emite fluorescencia a temperatura ambiente. De hecho, la cuantificación del rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\Phi_f$ ) para la porfirina

NiP(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) da un valor de 0.012 que aunque pequeño es fácilmente detectable mediante técnicas espectrofluorimétricas.



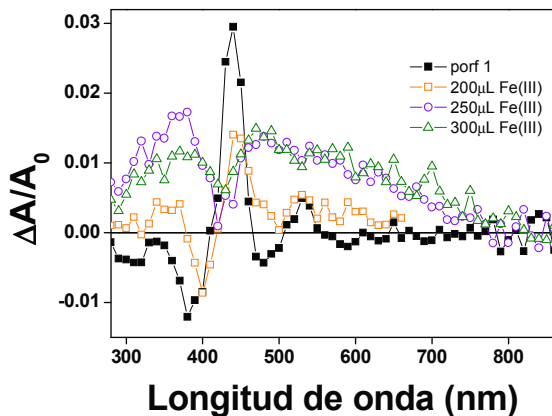
**Figura 8.12.** Espectro de fluorescencia de una disolución en acetonitrilo de NiP2 purgada en N<sub>2</sub> excitada a  $\lambda = 522$  nm y con adiciones crecientes de Fe<sup>3+</sup> ( $2.1 \times 10^{-4}$  M) desde 0 a 300  $\mu$ L. El recuadro muestra la representación Stern-Volmer de la variación de la intensidad relativa frente a la concentración de Fe<sup>3+</sup>.

### 8.2.3.2. Medidas de láser flash fotólisis.

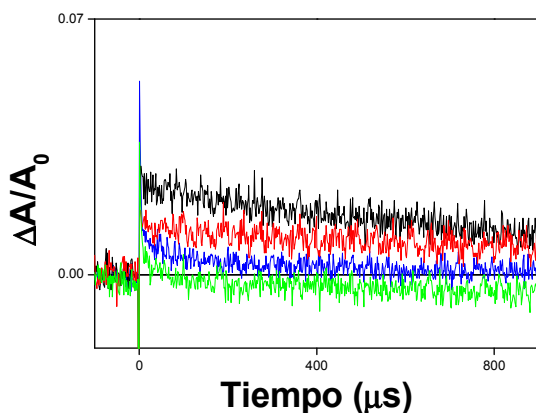
La técnica de destello láser, proporciona una información adicional más completa que la fluorescencia sobre la influencia de la presencia de Fe<sup>3+</sup>, en los estados electrónicos excitados y especies transitorias de las dos porfirinas metálicas en disolución de acetonitrilo. Así, los espectros transitorios presentados anteriormente en la figura 8.8 en ausencia de Fe<sup>3+</sup>, varían gradualmente en presencia de este ión. A concentraciones suficientemente elevadas, los espectros de ambas porfirinas de níquel en presencia de Fe<sup>3+</sup> fueron casi coincidentes y se caracterizan por una absorción continua en el rango completo de longitudes de onda accesible, acompañada de un valle a 410 nm. También, los perfiles temporales de las señales, previamente asignadas al estado triplete y al estado separación de cargas ligando-metal para NiP(OH)<sub>2</sub> y NiP(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) respectivamente, varían gradualmente con la concentración de Fe. La figura 8.14, proporciona una comparación de los perfiles temporales de las señales registradas para NiP, NiP(OH)<sub>2</sub> y NiP(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) en ausencia y presencia de una concentración  $2.1 \times 10^{-4}$  M de Fe<sup>3+</sup>. Por consiguiente, los datos



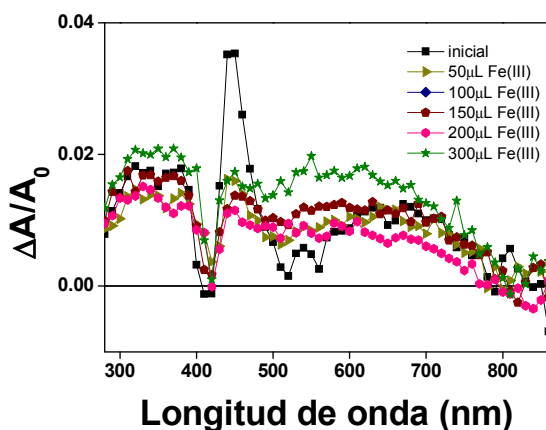
espectroscópicos de destello láser, claramente demuestran que existen una interacción entre las especies generadas fotoquímicamente en las porfirinas de níquel cuando se añade iones  $\text{Fe}^{3+}$ . La especie final parece común para ambas porfirinas  $\text{NiP}(\text{OH})_2$  y  $\text{NiP}(\text{CO}_2^-)$  y se atribuye a los estados de separación de carga donde un electrón de las porfirinas de níquel es transferido al  $\text{Fe}^{3+}$  actuando como aceptor.



**Figura 8.13.** Espectros transitorios de especies excitadas de una disolución de la NiP1 en acetonitrilo purgada en nitrógeno (■), y añadiendo 200, 250 y 300  $\mu\text{L}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $2.1 \times 10^{-4}\text{M}$ ) tras excitación con un pulso de láser 532 nm.

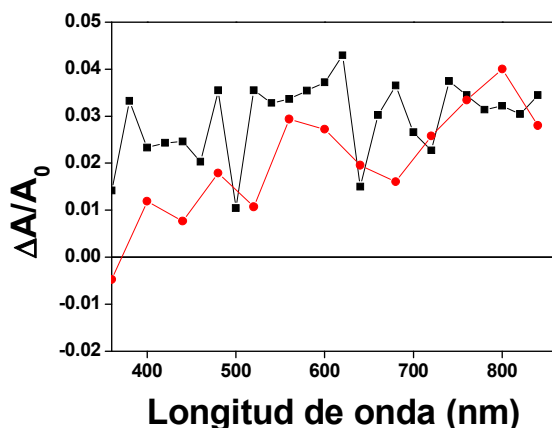


**Figura 8.14.** Perfiles temporales de las especies excitadas una disolución de la NiP1 en acetonitrilo purgada en nitrógeno (línea negra) y añadiendo 200 (línea roja), 250 (línea azul) y 300 ( $\mu\text{L}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  tras excitación con un pulso de láser 532 nm.

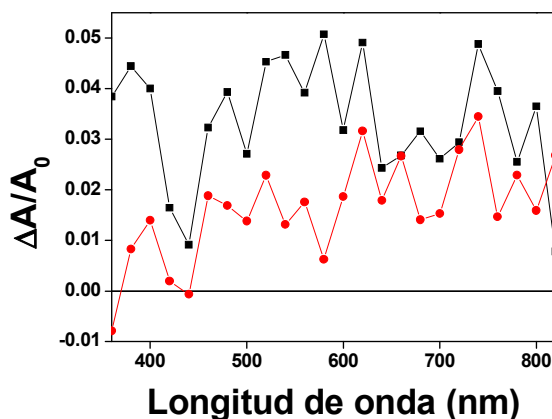


**Figura 8.15.** Espectros transitorios de especies excitadas de una disolución de la NiP2 en acetonitrilo purgada en nitrógeno (■), y añadiendo 50, 150, 200, 250 y 300 µL de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) tras excitación con un pulso de láser 532 nm.

Esta información acerca del comportamiento fotoquímico de la niquel-porfirina, en presencia y ausencia de hierro, resulta de gran utilidad a la hora de racionalizar el comportamiento fotoquímico de los materiales reticulares metal orgánico AF282c y AF513. De hecho, la técnica de destello láser aplicada sobre suspensiones de estos dos materiales en disolución de acetonitrilo, permite registrar un espectro común para ambos materiales, que es muy similar al que se ha comentado anteriormente para el caso de los ligandos en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y que igualmente se asigna como en el caso del material reticular MIL 125(Ti)- $\text{NH}_2$  al estado de separación de cargas característico de un semiconductor. La figura 8.16 y la figura 8.17, muestran los espectros registrados para estos dos materiales reticulares AF282c y AF513 tras diferentes intervalos de tiempo después del pulso de un láser a 355 nm.

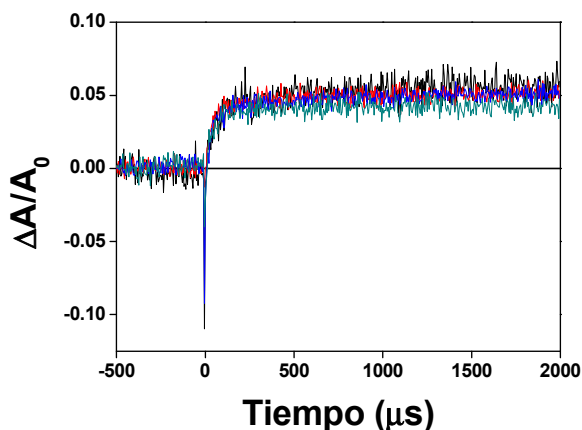


**Figura 8.16.** Espectros registrados por la técnica de reflectancia difusa para la muestra Af282c medidas en presencia de nitrógeno (■) y oxígeno (●) registrados a 150  $\mu$ s tras el pulso del láser de 532 nm.



**Figura 8.17.** Espectros registrados por la técnica de reflectancia difusa para la muestra Af513 medidas en presencia de nitrógeno (■) y oxígeno (●) registrados a 332.5  $\mu$ s tras el pulso del láser de 532 nm.

Los perfiles de la señal de estas especies transitorias, presentan un crecimiento abrupto en los primeros 100  $\mu$ s tras el disparo del pulso de láser, que va seguido de otro crecimiento más gradual de los siguientes 2000  $\mu$ s, que constituye la ventana de tiempo más larga que puede ser registrada en nuestro sistema (ver figura 8.18). La presencia de oxígeno, produce una disminución de la intensidad de la señal sin que se vea afectado el tiempo de vida, sin que se produzca un decaimiento completo en la ventana temporal accesible en las medidas con láser de nanosegundos.



**Figura 8.18.** Perfiles temporales de las especies excitadas una disolución de la AF513 en acetonitrilo purgada en nitrógeno registrados a 400, 520, 580 y 700 nm tras el pulso del láser de 532 nm.

Conviene indicar sin embargo, que los experimentos similares a los que se ha comentado anteriormente para el caso del material reticular MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> y que se basan en el empleo de moléculas sondas y en particular metil viológeno y N,N,N',N'-tetrametil-p-fenilendiamina no pudieron llevarse a cabo en el caso de los materiales reticulares AF513 y AF282c, debido a que estos sólidos son intensamente coloreados y el color de los mismos enmascara completamente el color de las moléculas sonda, incluso en el caso de que éstas se formaran.

### 8.3. CONCLUSIONES

---

El presente capítulo, aporta nuevos datos de caracterización fotofísica que indican el comportamiento semiconductor de materiales reticulares metal-orgánico. En el caso del material MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, además de datos de espectroscopia resuelta en tiempo, se ha podido realizar un estudio con moléculas sonda, que indican que la irradiación de este sólido produce la separación de cargas, con la generación simultánea de electrones capaces de reducir al MV<sup>++</sup> y huecos capaces de oxidar derivados de fenilendiamina. Por consiguiente, estos materiales reticulares porosos ofrecen una oportunidad en el campo de la fotocatalisis, siempre que sean estables en suspensiones acuosas, preferiblemente si la fotoexcitación de los mismos pudiera llevarse a cabo en la zona del visible. El hecho de que

la síntesis de estos materiales sea versátil, por lo que respecta a los ligandos orgánicos que pueden ser empleados y respecto a los iones metálicos constituyentes, podría permitir sintetizar mediante diseño material reticulares, especialmente adecuados para este propósito.

#### 8.4. Referencias bibliográficas.

- [1] Hagfeld, A.; Walder, L.; Graetzel, M. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, 2531, 60-9.
- [2] Hagfeldt, A.; Vlachopoulos, N.; Gilbert, S.; Graetzel, M. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2255, 297-304.
- [3] Huber, R.; Moser, J. E.; Graetzel, M.; Wachtveitl, J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6494-6499.
- [4] Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Ferey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10857-10859.
- [5] Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabres, i. X. F. X.; Garcia, H. *Chem.--Eur. J.* **2007**, 13, 5106-5112.
- [6] Zhang, Z.; Zhang, L.; Wojtas, L.; Nugent, P.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, Ahead of Print.
- [7] Zhang, Z.; Zhang, L.; Wojtas, L.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, Ahead of Print.



CONCLUSIONES.





Tal y como se ha ido comentando en la introducción y en los diferentes capítulos que conforman la parte de resultados de la presente memoria, se ha procedido al estudio de caracterización de procesos de transferencia electrónica y estados de separación de carga en disoluciones de polímeros y sistemas multicomponentes orgánicos e inorgánicos, así como en materiales sólidos. De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Las unidades carbazoldiil actúan como centros dadores de electrones, en procesos de transferencia electrónica fotoinducida en copolímeros derivados de fluoreno y además alargan los tiempos de vida de los polarones correspondientes. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia y los tiempos de vida del polarón son similares para tres de los copolímeros con un menor contenido en unidades de fluorenodiolos y sensiblemente diferentes a los del homopolímero polifluoreno.
2. Se ha observado que, la composición del copolímero y en particular la presencia de unidades de 1,3,4-oxadiazol, ejerce una influencia en las propiedades fotoquímicas y en los estados de separación de carga cuando el porcentaje de esta unidades respecto a los grupos fluorenodiolos es elevada. Igualmente, copolímeros conteniendo secuencias con tres unidades diferentes y en particular fluorenodiol, 1,3,4-oxadiazol y carbozodiilo, así como fluorenilo, oxadiazol y bifenilo perfluorado presentan propiedades únicas por lo que respecta a estados de separación de carga y a rendimientos de emisión, que son diferentes de las que exhibe el homopolímero polifluorenilo. De entre los copolímeros estudiados, el que posee mayor rendimiento de emisión es el PF<sub>2</sub>Ox, con un rendimiento cuántico de 0.39. Por lo que respecta al tiempo de vida del estado separación de cargas, el copolímero que posee una vida más larga para el polarón es el PF<sub>3</sub>Ox.
3. El copolímero PF<sub>4</sub>Ox, exhibe un electrocromismo caracterizado por un alto contraste al cambiar su apariencia de incoloro a rojo mediante reducción electroquímica. La estabilidad de este copolímero al ser sometido a un número de ciclos es elevada, aunque se ha observado un cierto grado de descomposición con el número de ciclos, que se ha atribuido a la formación de unidades fluorenonas donde se ha producido oxidación degradativa en la posición 9 del anillo de fluoreno con eliminación de las dos cadenas alquílicas. El espectro de especie transitoria de destello láser registrado en disolución de benzonitrilo para este compuesto, no

coincide con el espectro electroquímico y este hecho, se ha racionalizado proponiendo que, la generación fotoinducida del estado de separación de cargas conduce a un polarón, que debe sufrir posteriormente en la escala de tiempos de milisegundos su relajación al polarón que se observa en el espectro electroquímicamente.

4. Ha sido posible la obtención de esferas organosilíceas huecas conteniendo unidades de 9,10-difenilantraceno y/o viológeno. La falta de estabilidad de la morfología de estas partículas y su inestabilidad frente a disolventes orgánicos y alto vacío, se ha atribuido al bajo entrecruzamiento entre las cadenas fenil siloxano. El contenido de antraceno de estas esferas huecas, es notablemente inferior al que se consigue las análogas con viológeno, debido a la diferente solubilidad en agua de los precursores. En el caso de las esferas con viológeno, se ha observado la formación de un complejo de transferencia de carga entre el yoduro presente como anión de compensación y las unidades de viológeno. Las especies transitorias observadas en estos sistemas son compatibles con la formación de los iones correspondientes de los componentes orgánicos.
5. La presencia de cucurbit[n]uriles aumenta la eficiencia en la generación fotocatalítica de hidrógeno en los sistemas compuestos por EDTA/  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{MV}^{2+}/\text{Pt}$ . Esta mayor eficiencia esta racionalizado en base a los cambios en el rendimiento cuántico de transferencia electrónica entre  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  y el complejo  $\text{MV}^{2+}@\text{CB}$ . El cucurbit[n]uril que manifiesta una mayor mejora en la eficiencia de generación de hidrógeno es el CB[8]. Incluso para el caso del CB[6], donde se sabe que no es posible la formación del complejo de inclusión, se ha observado que la presencia de este favorece la generación de hidrógeno.
6. El material reticular metal orgánico conteniendo titanio en su estructura MIL125(Ti)- $\text{NH}_2$ , exhibe un comportamiento típico de semiconductor, dando lugar a un estado de separación hueco/electrón al ser irradiado con luz UV. En contraste, a pesar de la presencia de unidades fotoactivas en dos MOFs conteniendo agrupaciones Niquel-porfirina no presentan propiedades análogas.

# PARTE EXPERIMENTAL.

## 9.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

## 9.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES GENERALES PARA LOS COPOLÍMEROS

### 9.2.1. Síntesis y caracterización de la serie de copolímeros de fluoreno.

### 9.2.2. Medidas de fotoluminiscencia para la serie de copolímeros: $P(F_2^1Cz)$ , $P(F_3^1Cz)$ , $P(F_3^2Cz)$ , $P(FOxFCz)$ y $P(F_3OxBPOx)$ .

## 9.3. MATERIALES Y TÉCNICAS PARA REDUCCIÓN DE UN COPOLÍMERO FLUORENO-OXADIAZOL

## 9.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESFERAS

## 9.5. GENERACION DE HIDROGENO. PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS Y MEDIDAS DE DESTELLO LÁSER

## 9.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES RETICULARES METAL-ORGÁNICO MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, AF513 Y AF282C.



## **9.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

### **9.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX).**

Los espectros de Rayos X se registraron utilizando un difractómetro PHILIPS X'PERT PW 3719 equipado con un polarizador de grafito, rendijas automáticas, una superficie total de barrido constante de 14 mm, portamuestras giratorio y un detector proporcional. Para registrar los difractogramas se utilizó la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=1.54184$  Å) y una potencia de excitación de 2 KW. La velocidad angular del goniómetro fue de  $0.02^\circ\cdot s^{-1}$ , siendo el intervalo usual de barrido de  $2\theta = 2-40^\circ$ .

### **9.1.2. Espectroscopía IR.**

La absorción en el IR se produce por interacción de la radiación incidente con los niveles vibracionales de las moléculas. La intensidad de la absorción depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar. Los espectros FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Nicolet Impact 410 usando pastillas de KBr comprimidas a  $2\text{ Ton cm}^{-2}$  durante 2 minutos.

### **9.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, dando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de imágenes que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar la morfología de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales características del SEM son la alta resolución ( $\sim 100$  Å), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Las muestras fueron caracterizadas por un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410 a 20 KV. Para la preparación de las muestras, éstas se adhirieron sobre un soporte porta muestras que se recubre con una cinta adhesiva conductora de doble cara y se metalizaron con una fina capa de oro mediante pulverización catódica con el objeto de hacer la superficie conductora.

#### **9.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

El microscopio electrónico de transmisión dirige un haz de electrones hacia el objeto. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

Se utilizó un microscopio Philips-CM10 a 100 kV. Para la preparación de las muestras se depositó una gota de una suspensión del material en agua sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta con una película de grafito.

#### **9.1.5. Espectroscopía de RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .**

La resonancia magnética nuclear es un método espectroscópico basado en las propiedades magnéticas de los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , ambos con número cuántico de spin 1/2. Los espectros de RMN de muestras en disolución se registraron en un espectrofotómetro Bruker AV-300 de 300 MHz, utilizando disolventes deuterados y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Los valores de desplazamiento químico  $\delta$  se indican en la escala de ppm y los valores de acoplamiento en Hz.

#### **9.1.6. Espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano de reflectancia difusa.**

La absorción en el UV-Vis-NIR corresponde a la región del espectro electromagnético comprendida entre 200 y 800 nm para la zona UV-Vis y a partir de 800 hasta 4000 nm para la radiación del infrarrojo cercano. Esta espectroscopía ofrece información sobre la diferencia de energía entre los orbitales frontera produciendo saltos electrónicos (espectro electrónico). Esta información está relacionada con la estructura molecular.

Las medidas de espectroscopía por reflectancia difusa UV-Vis-NIR de las muestras sólidas se realizaron en un espectrofotómetro Cary 5 Varian. El estudio por reflectancia difusa de los sólidos opacos se realizó utilizando una esfera integradora, obteniéndose espectros cuya intensidad viene expresada en unidades de reflectancia (R) en tanto por cien, tomando como 100% la reflectancia del  $\text{BaSO}_4$  en todo el rango de longitudes de onda. El espectro de absorción se obtiene representando  $1/R$ , o bien la función Kubelka-Munk ( $F(R) = (1-R)^2/2R$ ), frente a la longitud de onda.

Las medidas de espectroscopía UV-Vis de las muestras orgánicas en disolución se realizaron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer  $\lambda$ 35 de doble haz como el observado en la figura.



Espectrómetro UV-Visible

#### **9.1.7. Espectroscopía de fluorescencia.**

La fluorescencia es una técnica espectroscópica muy sensible (con límites de detección del orden de ppb) capaz de detectar especies transitorias de moléculas que pueden absorber radiación electromagnética. Ofrece la posibilidad de medir espectros de fluorescencia en estado estacionario y resuelto en el tiempo, dando información sobre la evolución del estado excitado de la molécula bajo estudio. Las especies transitorias que permite detectar son los estados excitados singlete. Un espectrómetro de fluorescencia consta de una lámpara de excitación, que puede ser de Xenón o Mercurio, la cual genera un haz que atraviesa la muestra. Se puede seleccionar la longitud de onda de excitación gracias a la existencia de un monocromador. La muestra, tras ser excitada, emite luz en todas las direcciones, pero se registra la emisión perpendicular ( $90^\circ$ ) al haz de excitación, para evitar la monitorización de posibles interferencias derivadas de este haz. Finalmente, la señal llega a un fotomultiplicador, y de ahí se monitoriza a la pantalla del ordenador. Si se desea registrar espectros de excitación, también puede fijarse la longitud de onda de emisión, gracias a la existencia de un segundo monocromador de emisión.

Espectros de fluorescencia y tiempos de vida fueron medidos en un espectrofotómetro Edinburgh Analytical Instruments FL900 con un monocromador Czerny-Turner y una lámpara de excitación y un fotomultiplicador del detector (Como el de la figura).



**Esquema 9.1.** Esquema de un espectrómetro de fluorescencia: 1. Lámpara de excitación, 2. Monocromador de excitación, 3. Polarizador, 4. Cámara para la muestra, 5. Monocromador de emisión, 6. Ordenador.

### 9.1.8. Láser Flash Fotólisis (líquidos)

La técnica de Fotólisis de Destello Láser consiste en la irradiación de la muestra (M) con un pulso de láser muy corto y de gran intensidad (destello), cuya longitud de onda se ajusta para que se produzca una transición electrónica y con ella la formación de especies transitorias. Entre las fuentes de excitación más comúnmente utilizadas se encuentran los láseres de estado sólido pulsados ya que permiten resoluciones temporales en la escala de nanosegundos ( $10^{-9}$  s) e incluso de picosegundos ( $10^{-12}$  s). Las fuentes de excitación más comúnmente utilizada son los láseres de Nd-YAG y el de Excímeros que, gracias a sus diferentes armónicos, proporcionan longitudes de onda de excitación monocromáticas de 266, 355, 532, 1064 y 308 nm. De esta forma, el comportamiento temporal de estas especies producidas es seguido por un segundo pulso de luz UV-Visible procedente de la lámpara de análisis, sincronizado con el destello, y cuyo haz pasa a través de la muestra en ángulos cercanos a  $90^\circ$  con respecto al pulso de radiación de excitación, y

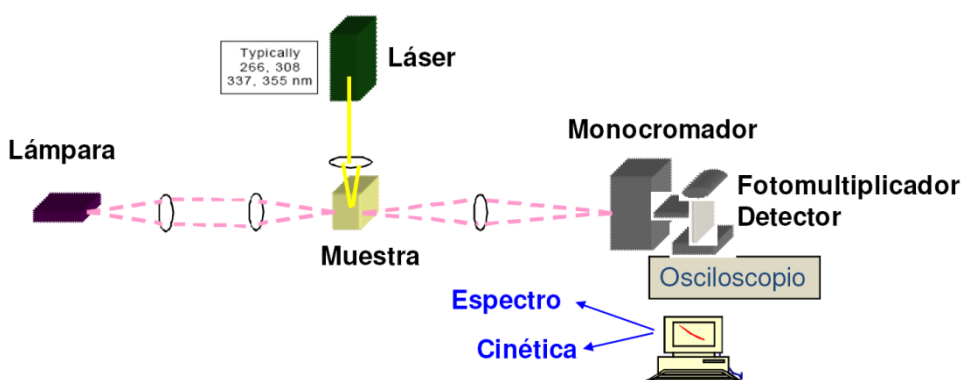


cuya duración se ajusta para que no produzca la fotólisis de la muestra bajo observación. Mediante el uso de un monocromador podemos obtener los perfiles temporales de la muestra en el rango longitudes de onda correspondiente al espectro UV-Visible.

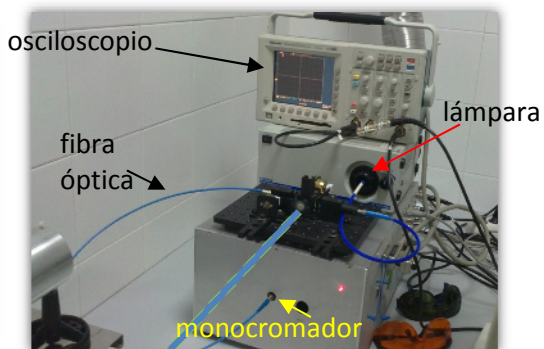
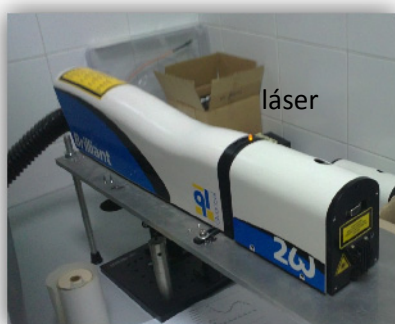
La dinámica de los intermedios producidos fotoquímicamente se expresa en términos de diferencia relativa de densidades ópticas ( $\Delta A/A$  o  $\Delta D.O./D.O.$ ) que es la diferencia entre las absorbancias de la muestra excitada ( $M^*$ ) y sin excitar ( $M$ ) a la longitud de onda monitorizada dividida por el valor de la absorbancia inicial, de forma que el registro temporal proporciona las variaciones en absorbancia de la muestra respecto al haz de prueba que ha viajado a través de la muestra en presencia y ausencia del pulso de excitación.

De esta forma, la absorción de la muestra antes, durante y después del pulso de radiación es así registrada por el fotodetector en función del tiempo transcurrido desde la excitación, que convierte los cambios de la intensidad de luz en una señal eléctrica registrada en un osciloscopio para, al final, transformarlos en cambios de absorbancia a lo largo del tiempo.

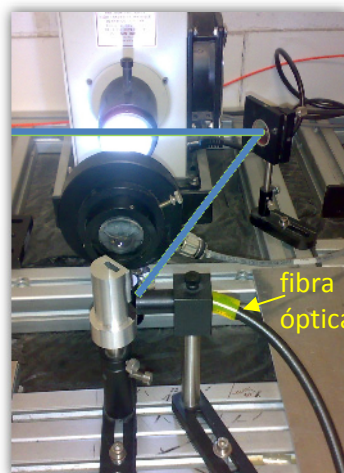
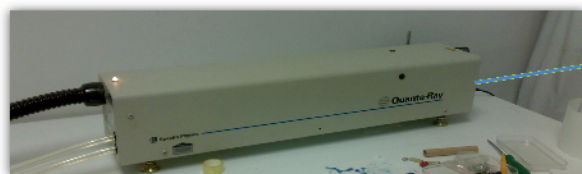
Las especies transitorias están caracterizadas por su espectro de absorción; la naturaleza química de dichas especies se pueden asignar mediante el estudio de su reacción con sustancias dadoras o aceptoras de electrones, protones o incluso atrapadores de radicales libres.



**9.2. Esquema de un sistema FDL.**



### Láser Flash Fotólisis (muestras líquidas)



### Láser Flash Fotólisis (muestras sólidas)

## 9.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES GENERALES PARA LOS COPOLÍMEROS.

### 9.2.1. Síntesis y caracterización de la serie de copolímeros de fluoreno.

La síntesis y la caracterización de los copolímeros de los capítulos 3, 4 y 5 fueron realizadas por el grupo del Profesor Jianfu Ding en Canadá exceptuando las medidas fotofísicas como son la espectroscopía de UV-Visible, la espectroscopia de Fluorescencia y la técnica de destello láser. A continuación se describen algunas de las síntesis y las restantes síntesis de los copolímeros restantes están descritas en: Ding, J.; Day, M.; Robertson, G and Roovers, J. *Macromolecules*. **2002**, 35, 3474-3483.

#### **9.2.1.1. Caracterización de la serie de copolímeros de fluoreno.**

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se registraron utilizando un espectrómetro Varian Unity Inova a una frecuencia de resonancia de 400 MHz para  $^1\text{H}$  NMR, y 376 MHz para el  $^{19}\text{F}$  NMR. Los desplazamientos químicos en relación con tetrametilsilano de  $^1\text{H}$  NMR y  $\text{CFCl}_3$  de  $^{19}\text{F}$  RMN se registraron en la escala de ppm. Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), utilizando un sistema de Viscotek SEC, que consiste en una bomba Viscotek VE1122 HPLC acoplado a un detector de Viscotek TDA triple y un detector UV Viscotek 2501 que opera a 260 nm. Un conjunto de columnas Viscogel (G3000H, G4000H y G5000H) fue utilizado y calibrado por un conjunto de patrones de poliestireno en THF. La tasa de flujo es de 1 mL / min y las columnas y los detectores se operaron a 35 °C. la calorimetría diferencial de barrido (DSC) las mediciones y análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron en un TA Instruments DSC 2920 y en un TA Instruments TGA 2950, respectivamente, con una tasa de calentamiento de 10 ° C / min en atmósfera de nitrógeno. El punto de fusión ( $T_m$ ) se midió a partir de la exploración del primer calentamiento y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) fueron leídas desde la exploración del segundo calentamiento. UV-Vis espectros de absorción se registraron con un espectrofotómetro Perkin Elmer  $\lambda$ 35. Fluorescencia y espectros de vida se registran en un espectrofotómetro Edinburgh Analytical Instruments FL900. Láser experimentos flash fotólisis se llevaron a cabo en un sistema de Luzchem ns láser flash utilizando el tercero (355 nm) armónico de un Q-switched Nd: YAG láser para la excitación (pulsos  $\leq 10$  ns) y 175 W de cerámica de fibra óptica de Luz de Xenon, Cermax, perpendicular al rayo láser, como una luz de sondeo. La señal del sistema de detección monocromador / fotomultiplicador fue capturado por un Tektronix TDS 3032B digitalizador. El sistema láser y un digitalizador se conecta a un ordenador PC a través de GPIB y las interfaces de serie que controla todos los parámetros experimentales y proporcionan una transformación adecuada y la capacidad de almacenamiento de datos. El paquete de software se ha desarrollado en el entorno de LabVIEW de National Instruments y compilado como una aplicación independiente. Las muestras contenidas en un SUPRASIL cuarzo 0.7x0.7 cubetas cubiertas con tabiques se purga con un flujo de  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$  por lo menos 15 min antes de los experimentos con láser.

### 9.2.1.2. Materiales utilizados para la síntesis de la serie de copolímeros de fluoreno:

Tetraquis(trifenilfosfina) de paladio (0) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ), de cadena lateral hidroxihexilo contenidos el dímero de dibromuro de fluoreno ( $\text{F}_2^1$ ) y los trímeros ( $\text{F}_3^1$  y  $\text{F}_3^2$ ), 4,4'-bis (7-bromo-9,9-dioctilfluorenilo) oxadizol, 7-bromo-9,9-dioctilfluoreno-2-tetrazol, 9,9'-dioctilfluoreno-2,7-bis(etilenboronato), 9-octilcarbazol-3,6-bis(etilenboronato), fueron preparados utilizando procedimientos similares descritos en la literatura. El 4,4'-dibromooctafluorobifenilo fue adquirido de Oakwood Products Inc y los otros materiales de partida fueron adquiridos de Aldrich y se utiliza como se recibió.

**9.2.1.3. Síntesis del Octafluorobifenilo-4, 4'-dicarboxílico:** 8.4 ml de 2.5 M de n-BuLi en hexano (21.0 mmol) se dejó caer gota a gota sobre una disolución de 4,4'-dibromooctafluorobifenilo (4.56g, 10.0 mmol) / THF anhidro (100 ml) a  $-78^\circ\text{C}$ , con agitación. La solución se calentó a  $\sim 0^\circ\text{C}$  y se agita durante 1 hora. Entonces la solución se enfrió a  $-78^\circ\text{C}$  otra vez, y fue burbujeó  $\text{CO}_2$  hasta que el aumento de peso deseado alcanzado. La solución se calentó lentamente a temperatura ambiente, y se agitó durante 1 h, y luego 10 ml de HCl 6N se añadieron a la solución con agitación. La solución se concentró con rotavapor y luego cayó en el agua para precipitar el producto. El producto crudo se purificó por recristalización en una mezcla de agua / ácido acético (1 / 1 en volumen) y se obtuvieron 3.6 g de producto puro (93%)  $^{19}\text{F}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) – 139.0 (m, 4F), -140.1 (m, 4F).  $T_m = 324.7^\circ\text{C}$

**9.2.1.4. Síntesis del 4,4'-Bis(7-bromo-9,9-dioctilfluoreniloxadiazolil) octafluorobifenilo:** 0.386 g de octafluorobifenil-4, 4'-dicarboxílico (1.0 mmol) se disolvieron en 10 ml de piridina seca. Se añadieron a la solución 10 ml de cloruro de tionilo y 2 gotas de DMF. La mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas hasta que el sólido fue desaparecido por completo. El cloruro de tionilo se eliminó por destilación al vacío. Se añadieron 5 ml de piridina para disolver el residuo de la reacción para el siguiente paso. Se añadió lentamente 1.18 g de 7-bromo-9,9-dioctilfluorene-2-tetrazol (2.2 mmol) en 5 ml de piridina seca en la solución de cloruro de dicarbonilo formado a temperatura ambiente. La mezcla se calienta a reflujo durante 5 horas y luego se echó lentamente en el agua para precipitar el producto (polvo de color gris). La purificación del producto crudo mediante cromatografía en columna de  $\text{SiO}_2$  con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como eluyente proporcionó 1.03 g (75%) del producto puro. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.13 (m, 4H), 7.83 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.63 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.51 (m, 4H), 2.01 (m, 8H), 0.98-1.21 (m, 20H), 0.78 (t,  $J = 6.8$  Hz, 12H), 0.59 (m, 8H), 1.36 (m, 4H),

1.00 a 1.25 (m, 8H), 0.58 (m, 4H). RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) - 135,0 (m, 4F), -135.9 (m, 4F).  
 $T_m = 59.2^\circ \text{C}$ ,  $T_g = 51.0^\circ \text{C}$

#### 9.2.1.5. Síntesis del Procedimiento general para la preparación de copolímeros.

En un frasco de cuello de botella de 50 ml se añadió dibromuro (1 eq.) y cloruro de diboronato (1 eq.), Tricaprililmetilamonio (alícuota ® 336) (~ 20% en peso de monómeros) y tolueno (para el monómero concentración de ~ 5%). Una vez que todos los monómeros se disuelven, se añadieron una solución acuosa 2 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (60% de tolueno). El matraz equipado con un condensador se le hizo vacío y se llenó de argón durante 3 veces para eliminar el aire. Pd ( $\text{PPh}_4$ )<sub>3</sub> (0,5% eq.) fue añadido bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calienta a reflujo con agitación y se mantiene durante 24 horas en atmósfera de argón. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y la capa orgánica se separó, se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se pasa a través de una breve columna de gel de sílice para eliminar los residuos de catalizador. La solución de polímero resultante se precipitó en metanol. El polvo resultante se seca durante la noche al vacío a temperatura ambiente.

**9.2.1.6. Síntesis del copolímero  $\text{P}(\text{F}_2^1\text{Cz})$ :** preparado a partir de dibromuro de  $\text{F}_2^1$ , 7,7'-dibromo-(9,9-dioctilfluoreno)-2,2'- (9,9-dihidroxiheptilfluoreno) con 9-octilcarbazol-3,6-bis(etilenboronato) con un rendimiento del 88%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.50 (s, 2H), 7.60 a 7.80 (m, 14H), 7.54 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 4.40 (m, 2H), 3.50 (m, 4H), 2.14 (m, 8H), 1.97 (m, 2H), 1.04-1.50 (m, 46H), 0.80-0.92 (m, 7H), 0.78 (T.  $J = 6.8$  Hz, 6H).  $M_w = 23.600$  Da,  $M_w/M_n = 3.04$ .  $T_g = 114.3^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 3984^\circ\text{C}$ .

**9.2.1.7. Síntesis del copolímero  $\text{P}(\text{F}_3^1\text{Cz})$ :** preparado a partir de dibromuro de  $\text{F}_3^1$ , y 9-octilcarbazol-3,6-bis(etilenboronato) con un rendimiento del 94%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.49 (s, 2H), 7.80-7.90 (m, 8H), 7.76 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.60-7.74 (m, 10H), 7.53 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 4.40 (m, 2H), 3.52 (m, 4H), 2.13 (m, 12H), 1.97 (m, 2H), 1.05-1.50 (m, 62H), desde 0.81 hasta 0.92 (m, 12H), 0.78 (T.  $J = 7.2$  Hz, 15H).  $M_w = 97.000$  Da,  $M_w/M_n = 4,70$ .  $T_g = 119.1^\circ \text{C}$ ,  $T_d = 419.5^\circ \text{C}$ .

**9.2.1.8. Síntesis del copolímero  $\text{P}(\text{F}_3^2\text{Cz})$ :** preparado a partir de dibromuro de  $\text{F}_3^2$ , y 9-octilcarbazol-3,6-bis(etilenboronato) con un rendimiento del 84%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.51 (s, 2H), 7.60-7.90 (m, 20H), 7.54 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 4.40 (m, 2H), 3.51 (m, 4H), 2.13 (m, 12H), 1.96 (m, 2H), desde 1.02 hasta 1.60 (m, 54H), 0.65-0.92 (m, 21H).  $M_w = 10.800$  Da,  $M_w / M_n = 2.13$ .  $T_g = 112.8^\circ \text{C}$ ,  $T_d = 423.0^\circ \text{C}$ .

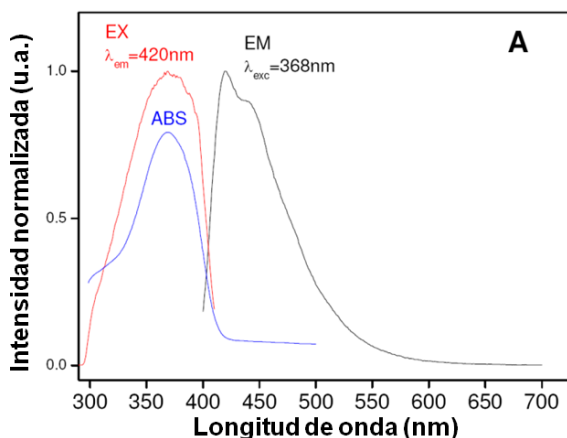
**9.2.1.9. Síntesis del copolímero P(FOxFCz):** preparado a partir de 4,4'-bis(7-bromo-9,9'-dioctilfluorenil)oxadizol y 9-octilcarbazol-3,6-bis(etilenboronato) con un rendimiento del 92%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.50 (s, 2H), 8.20 (s, 2H), 8.19 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.90 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.89 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.84 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.79 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.74 (s 2H), 7.54 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 4.40 (m, 2H), 2.16 (m, 8H), 1.96 (m, 2H), 1.00 a 1.50 (m, 50H), 0.87 (T.  $J = 6.8$  Hz, 3H) 0.76 ( $J = 6.8$  t. Hz, 12H) 0.74 (m, 8H). Mw = 36.900 Da, Mw / Mn = 1.78. Tg = 143,3 °C, Td = 423,0 °C.

**9.2.1.10. Síntesis del copolímero P(F<sub>3</sub>OxBPOx):** preparado a partir de 4,4'-bis(7-bromo-9,9'-dioctilfluorenil oxadiazolil) octafluorobifenilo y el 4,4'-bis(7-bromo-9,9'-dioctilfluorenil)oxadizol con un rendimiento de 86 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.12 a 8.24 (m, 4H), 7.80-7.94 (m, 6H), 7.62 a 7.76 (m, 8H), 2.13 (m, 12H), 1.04 a 1.24 (m, 60H), desde 0.68 hasta 0.84 (m, 30H), RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) - 135.2 (m, 4F), -136.0 (m, 4F). Mw = 337000 Da, Mw / Mn = 12.5. Tg = 138.4 °C, Td = 359.5 °C.

## 9.2.2. Medidas de fotoluminiscencia para la serie de copolímeros: P(F<sub>2</sub><sup>1</sup>Cz), P(F<sub>3</sub><sup>1</sup>Cz), P(F<sub>3</sub><sup>2</sup>Cz), P(FOxFCz) y P(F<sub>3</sub>OxBPOx).

Espectros de fluorescencia y tiempos de vida fueron medidos en un espectrofotómetro Edinburgh Analytical Instruments FL900 con un monocromador Czerny-Turner y una lámpara de excitación y un fotomultiplicador del detector.

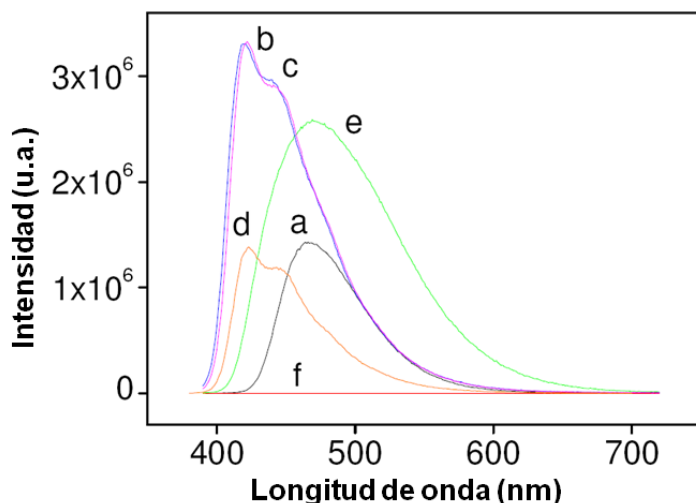
Se ajustó la absorbancia de cada disolución en benzonitrilo del copolímero a 0.35 a la longitud de onda de excitación para cada copolímero



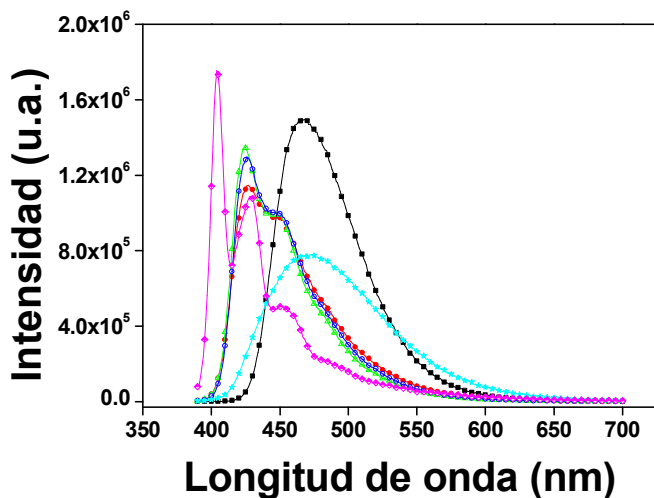
**Figura 9.1-** Espectros de emisión (EM), excitación (EX) y la absorción (ABS) de una solución purgada en N<sub>2</sub> del copolímero P(F<sub>2</sub><sup>1</sup>Cz) en benzonitrilo. En la figura se indica el  $\lambda_{\text{exc}}$  y  $\lambda_{\text{em}}$  empleado para registrar de cada espectro.

### 9.2.2.1. Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia:

El rendimiento cuántico de fluorescencia,  $\phi_f$ , de los cinco copolímeros en estudio se ha medido mediante la comparación de la superficie de los espectros de emisión de los copolímeros diferentes con el área de la emisión de una solución benzonitrilo ópticamente iguales de 2,4,6-trifenilpirilio tetrafluoroborato como de referencia ( $\phi_f = 0.52$ ). El 2,4,6-trifenilpirilio tetrafluoroborato es un colorante que absorbe 360 a 430 nm, presenta intensa emisión a 470 nm y se ha utilizado anteriormente como fluorescencia estándar ( $\phi_f = 0.52$ ) (ver Miranda, MA, García, H. Chem . Rev. 1994, 94, 1063). Figura SI.2 se muestran los espectros de fluorescencia de los cinco polímeros y la de la norma que se han utilizado para el cálculo de  $\phi_f$ .



**Figura 1.2.** Espectros ópticos de fotoluminiscencia de soluciones de benzonitrilo purgadas en  $N_2$  y excitadas a la misma la longitud de onda y con idéntica absorbancia a la longitud de onda de excitación,  $\lambda_{exc} = 380$  nm, de a) el 2,4,6-trifenilpirilio tetrafluoroborato utilizado como referencia y de los 5 copolímeros en estudio: b)  $P(F_3^2Cz)$ , c )  $P(F_2^1Cz)$ , d)  $P(F_3^1Cz)$ , e)  $P(FOxFCz)$  y f)  $P(F_3OxBPOx)$ .



**Figura 1.3.** Rendimiento cuántico de fluorescencia usando como referencia el trifenil pirilio tetrafluoroborato ( $\phi_f=0.52$ ) e irradiando a  $\lambda_{ex}=370$  nm de los copolímeros.

#### 9.2.2.2. Determinación Relativa separación de carga rendimiento cuántico, $\phi_{cs}$ .

Se midió el rendimiento cuántico relativo de la separación de carga,  $\phi_{cs}$ , de los cinco copolímeros en estudio mediante la comparación de la intensidad de las señales de absorción transitoria monitoreado a 640 nm que corresponde a los electrones solvatados en el disolvente, medida a partir de soluciones benzonitrilo de los copolímeros con la misma absorbancia a la misma longitud de onda de excitación láser, 355 nm. Ellos no son valores absolutos. Además, teniendo en cuenta que el rendimiento cuántico de fluorescencia son muy altos y la suma de los rendimientos cuánticos de los procesos fotoquímicos fotofísicos y no debe exceder a la unidad,  $\phi_f + \phi_{isc} + \phi_{ic} + \phi_{cs} = 1$ , los valores  $\phi_{cs}$  absoluta debe ser muy pequeña.



### 9.3. REDUCCIÓN DE UN COPOLÍMERO FLUORENO-OXADIAZOL

#### 9.3.1. Materiales

El tolueno usado para la preparación de la película fue purificado por destilación en  $\text{CaH}_2$ . La síntesis y caracterización del copolímero  $\text{PF}_4\text{Ox}$  ( $M_n$  30.4 kDa,  $M_w/M_n$  2.70) usado en este estudio se ha comentado antes.

#### 9.3.2. Las mediciones físicas.

Voltametría cíclica (CV) se realizó usando acetonitrilo por el uso de tres electrodos herméticos en una celda electroquímica en un potenciostato Solartron SI 1287. Las mediciones se realizaron a una velocidad de barrido de 50 mV/s a 20 °C bajo atmosfera de argón. Un alambre de palta (Ag) fue usado como un electrodo de quasi-referencia y un alambre de platino (Pt) como contraelectrodo. Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de platino (diámetro 1 mm) sellado en una varilla de vidrio blando. La película de prueba fue preparada mediante la deposición de una gota del la disolución del copolímero (8 mg/mL en tolueno) sobre el electrodo de disco. El exceso de solución fue retirado por contacto con un pedazo de papel de filtro en el borde de la disolución. Calentando la muestra a 80 °C durante 2 min se produce una fina película uniforme sobre el electrodo de trabajo, que se colocó junto con el contraelectrodo y el electrodo quasireferencia dentro de la celda. La celda después se cargó con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , Fluka, de grado electroquímico) y se seca a 150 °C durante 20 min a vacío antes de ser protegidos con argón. Cinco mililitros de acetonitrilo (grado-HPLC, secados con  $\text{CaH}_2$ ) se destilaron en la celda a vacío para producir una disolución 0.1 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .

Las curvas de CV fueron registradas mediante la exploración de los potenciales frente al quasi-electrodo de Ag de referencia, que fue calibrado por el uso de la pareja redox ferroceno/ferrocenio. La prueba electrocrómica fue realizada por integración del potenciostato Solartron SI 1287 y un espectrofotómetro de UV-Visible Hewlett-Packard 8453.

La celda electroquímica utilizada tenía una configuración similar a la celda para la prueba de CV, a excepción de una curvatura UV hermética usada como una celda y una tira de vidrio recubierta de ITO (15  $\Omega/\text{square}$ , 5 × 30 mm<sup>2</sup>) usado como electrodo de trabajo. El copolímero fue recubierto por inmersión del electrodo de trabajo desde una disolución de tolueno (20 mg/mL). La prueba se llevó a cabo aplicando exploraciones de pasos de potencial o ciclos de potenciales de onda cuadrada sobre la película del copolímero.

### 9.3.3. Mediciones en láser flash fotólisis.

Experimentos de fotólisis de destello láser se llevaron a cabo en un sistema de destello láser de nanosegundo (ns) Luzchem láser de colorante (355 nm) para la excitación (pulso de 10 ns) y una fuente cerámica de luz de 175W de xenón con fibra óptica, Cermex, perpendicular a los rayos del láser como una luz de sondeo. La señal del sistema de detección monocromador/fotomultiplicador fue capturado por un digitalizador Tektronix TDS 3032B. Sistema láser y digitalizador se conecta a un ordenador PC a través del bus general de la interfaz de propósito (GPIB) y las interfaces de serie que controla todos los parámetros experimentales y proporcionan una transformación adecuada y la capacidad de almacenamiento de datos. El paquete de software se ha desarrollado en el entorno de LabView de National Instruments y compilado como una aplicación independiente. La muestra se introduce en una cubeta de cuarzo SUPRASIL 0.7 × 0.7 cerrada con un septum y purgada con un flujo de N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> durante al menos 15 min antes de experimentos con láser. Se utilizó una disolución de absorbancia 0.35 del copolímero PF<sub>4</sub>Cz en benzonitrilo. Los experimentos con TEA, se añadió 5 µL de TEA a la disolución de copolímero.

Las imágenes microscópicas fueron tomadas en un sistema automático fotomicro Leica DM RD en un modo de reflexión con el software QCapture Pro 6.0.

## 9.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESFERAS

### 9.4.1. Síntesis de 9,10-bis(4-vinilfenil)antraceno (1):

Una mezcla de 9,10 dibromoantraceno (6.04 g, 18 mmol), ácido 4-vinilfenilborónico (7.98 g, 54 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.29 g, 108 mmol) y Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>:Pd(tBu)<sub>3</sub> (dba: dibenzilideno acetona) (108.8:3.06 mg, 0.12:0.06 mmol) en tolueno anhidro se agitó durante 48 h a 90 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Después de este tiempo la mezcla se enfría a temperatura ambiente, la suspensión se filtra y se evapora el disolvente. El residuo se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se filtró. Después de retirar el disolvente, el producto de 9,10-bis(4-vinilfenil) antraceno se obtuvo como un sólido de color amarillo. Rendimiento: (90%). <sup>1</sup>H NMR (ppm, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.75 (4H, dd, J = 4 Hz, 7 Hz), 7.65 (4H, d, J = 8 Hz), 7.45 (4H, d, J = 8 Hz), 7.30 (4H, dd, J = 4 Hz, 7 Hz), 6.90 (2H, dd, J = 11 Hz, 18 Hz), 5.90 (2H, d, J = 18 Hz), 5.40 (2H, d, J = 11 Hz). Elemental análisis: Calculado (%) para C<sub>30</sub>H<sub>22</sub> (382): C 94.24, H 5.76. Encontrado: C 89.64, H 5.84.

#### 9.4.2. Síntesis de 9,10-bis(4-(2-(3-(trimetoxisilil)propiltio)etil)fenil)antraceno(2)

A una disolución de AIBN (200 mg, 1.25 mmol) en tolueno anhidro a 90°C 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (944.5 µl, 981.5 mg, 5 mmol) fue añadido y, después de dos minutos en agitación, se añadió también el 9,10-bis(4-vinilfenil) antraceno (955 mg, 2.5 mmol). La mezcla se agita durante toda la noche bajo atmosfera de nitrógeno. Después de este tiempo, la mezcla se enfría a temperatura ambiente, se evapora el disolvente y el producto se lava varias veces con hexano. El producto se recogió como un aceite de color amarillo. <sup>1</sup>H NMR (ppm, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ<sub>H</sub>= 7.70 (4H, dd, J = 3 Hz, 7 Hz), 7.45 (4H, d, J = 8 Hz), 7.40 (4H, d, J = 8 Hz), 7.35 (4H, dd, J = 3 Hz, 7 Hz), 3.60 (18H, s), 3.05 (4H, t), 2.95 (4H, t), 2.65 (4H, t), 1.8 (4H, quint), 0.80 (4H, tt). Elemental análisis calculado (%) para C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (774.2): C 65.10, H 6.97, S 8.27. Encontrado: C 67.10, H 6.58, S 7.06.

#### 9.4.3. Síntesis de 1,1'-bis(3-(trimetoxisilil)propil)-4,4'-bipiridinio (3)

3-Iodopropil-trimetoxisilano (5.98 g, 20 mmol) se disolvió en CH<sub>3</sub>CN a 80°C en atmósfera de nitrógeno. A esta disolución se le añade lentamente una disolución de 4,4'-bipiridil (0.33 g, 2 mmol) in CH<sub>3</sub>CN. La disolución de agitó a 80°C durante 24 horas. Después de este tiempo, la mezcla se enfría a temperatura ambiente, el producto precipitado naranja fue recogido mediante filtración a vacío y se lava con CH<sub>3</sub>CN y hexano varias veces. (Rendimiento: 50%). <sup>1</sup>H NMR (ppm, 300 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ<sub>H</sub>= 9.17 (4H, d), 8.59 (4H, d), 4.63 (4H, t), 3.47 (18H, s), 2.07 (4H, m), 0.63 (4H, m). análisis calculado (%) para C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>: C 35.9, N 3.8, H 5.2. Encontrado: C 35.1, N 3.8, H 5.2.

#### 9.4.4. Síntesis de PTMS@SPH

A 75 ml de una disolución acuosa de HNO<sub>3</sub> 6.6 mM a 60 °C se añadió 866 µl (4.5 mmol) de feniiltrimetoxisilano (PTMS) (de Aldrich) bajo suave agitación magnética que permitió hidrolizar durante 2 min. Finalmente, 20 ml de una disolución acuosa de NH<sub>4</sub>OH 1.44 M se anadió para ayudar a la condensación de PTMS, y el sistema se mantiene a la temperatura de reacción durante 1 h. Las partículas resultantes se recogieron mediante filtración a vacío y se lavó con agua.

#### **9.4.5. Síntesis de DPA@SPH, VIO@SPH and VIO-DPA@SPH.**

A 75 ml de una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  6.6 mM a 60 °C se añadió 866  $\mu\text{l}$  (4.5 mmol) de fenil trimetoxisilano (PTMS) y 9,10-bis(trimetoxisililpropiltioetil fenil)antraceno (0.174 g, 0.22 mmol) de DPA@SPH, 1,1'-bis(trimetoxisilil propil)-4,4'-bipiridinio (0.134 g, 0.18 mmol) para VIO@SPH y una mezcla de 9,10-bis(trimetoxisililpropiltioetilfenil)antraceno (0.124 g, 0.16 mmol) y 1,1'-bis(trimetoxisililpropil)-4,4'-bipiridinio (0.089 g, 0.12 mmol) de VIO-DPA@SPH (disuelto en una pequeña cantidad de etanol) en suave agitación magnética y permitiendo hidrolizarse durante 2 min. Finalmente, 20 ml de una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1.44 M y fue añadido para ayudar a la condensación de PTMS con los compuestos orgánicos sililados, y el sistema se mantiene a la temperatura de reacción durante 1 h. Las partículas resultantes se recogieron mediante filtración a vacío y se lavó con agua. La carga de DPA@SPH y VIO@SPH fue determinado mediante análisis químico de combustión tomando el porcentaje de S (por DPA@SPH) y el de N (por VIO@SPH).

#### **9.4.6. Síntesis Preparación de dispositivos electroluminiscentes de DPA@SPH.**

Una placa de aluminio y fluoruro dopado con oxido de estaño (FTO) sobre vidrio fueron usados como electrodos de trabajo. Antes de la preparación de la celda, el vidrio FTO debidamente limpiado por irradiación de ultrasonidos en un proceso de tres pasos: agua con Alconox, agua e isopropanol. Finalmente el vidrio de FTO se irradió con luz UV y ozono. Un área de 0.6x0.6  $\text{cm}^2$  se definió en el vidrio de FTO por medio de cinta adhesiva. Capas emisoras de luz fueron preparadas depositando de manera homogénea, mediante el procedimiento de recubrimiento de inmersión, una pasta del material activo en un 1 wt% electrolito Praestol acuoso. Finalmente, el electrodo contador de aluminio se colocan en la parte superior de la película, y la celda se mantiene unida por dos abrazaderas.

#### **9.4.7. Medidas de electroluminiscencia de las esferas.**

Ambos electrodos estaban conectados a un potencióstato DC Amel y varias tensiones constantes se aplicaron. La emisión se registró entre 300 and 600 nm mediante la colocación de la célula dentro de la cámara muestra de una modificación del espectrofluorímetro PTI814.

#### **9.4.8. Técnicas de caracterización de las esferas.**

Análisis químicos de combustión para determinar el contenido de materia orgánica se realizaron en un analizador de FISIONS CHNOS. Espectros de Si MAS NMR se registraron en un espectrofotómetro de Bruker 400 con muestras llenadas en rotores de zirconia girando a 5.5 kHz. Matrix asistida por láser ionización de desorción, junto con la espectrometría masas de tiempo de vuelo (MALDI-TOF-MS) se realizaron en un espectrómetro de masas Reflex IV (Bruker), con ionización y desorción por láser de nitrógeno asistido por una matriz de ditranol. Los experimentos se llevaron a cabo en el modo reflector. El número promedio de disparos fue de 150. Digitalizador se demora 26000 ns y la polaridad del voltaje es positiva.  $^1\text{H}$  NMR se registraron utilizando un Varian Gemini 3000 (300 MHz). Imágenes de SEM fueron obtenidas con un JEOL JSM-5410 operando a 20 kV. Imágenes de TEM se registraron usando un sistema de Philips CM300 FEG con una tensión de 100 kV. Imágenes de AFM se obtuvieron con un Digital Instruments, NanoScope IIIA.

Espectro de reflectancia difusa UV-visible se registraron con un Shimadzu UV-2101/3101 PC scanning adaptado con una esfera integradora y usando  $\text{BaSO}_4$  como referencia. Espectros de fluorescencia se registraron en un espectrofotómetro Edinburgh Analytical Instruments FS900 con un accesorio de muestra sólida y monocromadores Czerny Turner. Experimentos de fotólisis de destello láser se llevaron a cabo utilizando el tercer (355 nm) armónico de una Surelita Nd:YAG láser para la excitación (pulsos  $\leq 10$  ns). La señal del sistema de detección del monocromador/fotomultiplicador fue capturado por un Tektronix 2440 digitalizador y transferir a un ordenador PC que controla el experimento y una proceso adecuado y la capacidad de almacenamiento de datos.

### **9.5. GENERACION DE HIDROGENO**

#### **9.5.1. Preparación de nanopartículas de platino coloidal**

Las nanopartículas de platino coloidal se producen en base a un procedimiento que se describe en otro lugar (P. A. Brugger, P. Cuendet and M. Gratzel, Ultrafine and specific catalysts affording efficient hydrogen evolution from water under visible-light illumination, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2923–2927.) Por adición gota a gota una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (60 mg en 20 ml de agua) a una solución de metanol que contiene ácido ascórbico (600 mg de metanol 180mLof). La mezcla fue agita a 90 °C durante 3 h a reflujo. Después se enfrió, la suspensión se centrifugó y el sólido se lavó dos

veces con 5 ml de metanol nuevo. A continuación, el sólido se secó a temperatura ambiente y finalmente se resuspendió en agua.

### 9.5.2. Producción de hidrógeno fotocatalítica

Rutenio (II) Tris (2,2'-bipiridilo) dicloro hexahidratado, hidrato de dicloruro metil viológeno, ácido etilenodiaminotetracético, cucurbit[6]uril, cucurbit[7]uril y cucurbit[8]uril fueron comprados en Aldrich. Se utilizó agua Milli-Q en todos los experimentos. Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un reactor de 30 ml pirex lleno de 22.5 ml de solución acuosa. El espacio superior del reactor se conectó a una bureta invertida llena de agua a presión atmosférica, lo que permite la medición del volumen evolucionado  $H_2$ . En un experimento típico, las soluciones que contienen  $Ru(bpy)_3^{2+}$  ( $5 \times 10^{-4} M$ ),  $MV^{2+}$  ( $5 \times 10^{-3} M$ ), EDTA ( $2 \times 10^{-2} M$ ) y el platino coloidal ( $3 \times 10^{-4} M$ ) fueron utilizados. En el caso de las reacciones en el que los CBs estuvieron presentes, se utilizó disoluciones de concentración saturada ( $1 \times 10^{-4} M$ ) del CB [6], CB [7] o CB [8]. El pH inicial de la solución fue creada a 5,4 con HCl ( $1 \times 10^{-2} M$ ) o NaOH ( $1 \times 10^{-2} M$ ) de soluciones acuosas. La fuente de irradiación utilizada, fue una lámpara de tungsteno (150 W). Esta lámpara muestra un espectro continuo de emisión de 400 nm y está desprovista de cualquier tipo de emisión UV. La temperatura del sistema en estado estacionario fue de 38 °C y los volúmenes se corrigieron para la expansión de gas. Antes de la irradiación de la solución acuosa se purgó con argón para evitar la presencia de aire en el sistema. La formación de hidrógeno se confirmó mediante la inyección de 0,5 ml de gas en el espacio libre del reactor en un cromatógrafo de gases (HP 5890) con una columna semi-capilar (tamiz molecular, 530 mm de diámetro, 15 m de longitud) equipado con un detector térmico de conductividad que opera en condiciones isotérmicas (50 °C). Se llevó a cabo un experimento control en ausencia de luz a 38 °C con la misma concentración de  $Ru(bpy)_3^{2+}$ ,  $MV^{2+}$ , EDTA y Pt coloidal. Al final de 6 h de irradiación no se observó la evolución de gas.

### 9.5.3. Medidas de fotólisis de destello láser del sistema $Ru(bpy)_3^{2+}@MV^{2+}$ .

Los experimentos de fotólisis de destello láser se llevaron a cabo utilizando el segundo (532 nm) armónico de una Sorelita Nd:YAG láser para la excitación (pulsos  $\leq 10$  ns). La señal del sistema de detección del monocromador/fotomultiplicador fue capturado por un Tektronix 2440 digitalizador y transferir a un ordenador PC que controla el experimento y una proceso adecuado y la capacidad de almacenamiento de datos.

Para los estudios de fotólisis láser Flash se realizaron disoluciones conteniendo  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $3.3 \times 10^{-4}$  M),  $\text{MV}^{2+}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M), y los CBs ( $1 \times 10^{-4}$  M). Los estudios se llevaron a cabo utilizando CB [6], CB [7] y CB [8]. Las soluciones de agua se purgaron con nitrógeno durante al menos 15 minutos antes de los experimentos. Para los experimentos de estudio de desactivación mediante las nanopartículas de Pt del  $\text{MV}^{2+}$  encapsulado en CB [8],  $1 \times 10^{-4}$  M de soluciones  $\text{MV}^{2+}$ @CB se irradia con un pulso láser de 355 nm para generar  $\text{MV}^{+}$  directamente, sin fotosensibilizador. Como agente desactivante, se utilizó una solución coloidal de Pt (700 ml), preparada como se indicó anteriormente.

## **9.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES RETICULARES METAL-ORGÁNICO MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, AF513 Y AF282C.**

La caracterización fotoquímica de los materiales reticulares MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub>, AF513 y AF282c fueron realizadas con la técnica de fotólisis de destello láser tanto para suspensiones (modo transmisión) de los MOFs o en su estado sólido (modo reflectancia).

Se prepararon suspensiones acuosas de los tres MOFs con la concentración suficientemente diluidas para que no hubiera problemas con la dispersión del haz de láser y pudiera dar algún problema de “scattering”. Las muestras se purgaron en nitrógeno y en oxígeno durante 15 min antes de cada experimento, registrándose el espectro transitorio y sus respectivas señales.

También se irradiaron las suspensiones de los MOFs purgadas con N<sub>2</sub> en presencia de agentes aceptores (metil viológeno) y dadores (N,N,N',N'-p-fenilendiamina) de electrones con luz monocromática de 355 nm para el MIL 125(Ti)-NH<sub>2</sub> y 532 nm con un láser y observando los cambios de color después de la irradiación.

Las pruebas de desactivación con Fe(III), se llevaron a cabo añadiendo a disoluciones de 3 mL de las porfirinas en acetonitrilo purgadas con N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> una disolución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $2 \times 10^{-4}$  M desde 0 a 300  $\mu\text{L}$ .

Para las medidas espectrofluorométricas, los espectros de emisión se registraron con un espectrofluorímetro PTI LPS-220B equipado con monocromadores de excitación y emisión tipo Czerny-Turner y con un ancho de rendija de 1 nm. La excitación se llevó a cabo a la longitud de onda del máximo de absorción de los correspondientes espectros de absorción, mientras que la emisión se registró en el rango de longitudes de onda donde la intensidad de fluorescencia era superior a 1% del máximo de emisión.





---

<b>F</b>	fluoreno
<b>Cz</b>	Carbazol
<b>BP</b>	bifenilo
<b>Ox</b>	Oxadiazol
<b>PF</b>	poli(9,9-dioctilfluoreno)
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	RMN <sup>1</sup> H resonancia magnética nuclear de protón
<b>M<sub>w</sub></b>	Masa molecular
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición de cristal
<b>T<sub>d</sub></b>	Temperatura de descomposición
<b>ppm</b>	partes por millón
<b>°C</b>	°C grados centígrados
<b>P(F<sub>3</sub><sup>1</sup>Cz)</b>	copolímero de 3 unidades de 1 fluoreno con OH con 1 unidad de Cz
<b>P(F<sub>3</sub><sup>2</sup>Cz)</b>	copolímero de 2 unidades de 2 Fluoreno con OH y con 1 unidad de Cz
<b>P(F<sub>2</sub><sup>1</sup>Cz)</b>	copolímero de 2 unidades de 1 fluoreno con OH con 1 unidad de Cz
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visible
<b>λ<sub>max</sub></b>	Longitud de onda máxima
<b>nm</b>	nm nanometros
<b>Φ<sub>fl</sub></b>	rendimiento cuántico de fluorescencia
<b>N<sub>2</sub></b>	nitrógeno
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno
<b>PLEDs</b>	(organic lighth-emitting diode) diodos orgánicos emisores de luz
<b>e<sup>-</sup></b>	electrón
<b>μs</b>	microsegundo

---

---

$\Phi_{cs}$	rendimiento cuántico de separación de carga
<b>PF<sub>n</sub>Ox</b>	copolímero con una unidad de oxadiazol y n unidades de fluoreno
<b>PF<sub>1</sub>Ox</b>	copolímero con una unidad de oxadiazol y 1 unidad de fluoreno
<b>PF<sub>2</sub>Ox</b>	copolímero con una unidad de oxadiazol y 2 unidades de fluoreno
<b>PF<sub>3</sub>Ox</b>	copolímero con una unidad de oxadiazol y 3 unidades de fluoreno
<b>PF<sub>4</sub>Ox</b>	copolímero con una unidad de oxadiazol y 4 unidades de fluoreno
<b>PFoxCz</b>	copolímero con una unidad de oxadiazol, 1 unidad de fluoreno y carbazol
<b>PF<sub>3</sub>OxBPOx</b>	copolímero con 3 fluorenos-oxadiazol,-octafluorobifenil-oxadiazol
<b>ns</b>	nanosegundo
<b>OxBPOx</b>	oxadiazol,-octafluorobifenil-oxadiazol
$\lambda_{ex}$	longitud de onda de excitación
$\lambda_{em}$	longitud de onda de emisión
$\tau_{fl}$	Tiempos de vida de fluorescencia
<b><math>\Delta A/A_0</math></b>	Variaciones de densidad óptica
<b>g</b>	gramos
<b>L</b>	Litros
<b>s</b>	Segundo
<b>Rel <math>\Delta A</math></b>	Cambios relativos de absorbancia
<b>NEt<sub>3</sub></b>	Trietilamina
<b>TEA</b>	Trietilamina
<b>CV</b>	Voltamogramas cíclicos
<b>n y p</b>	Tipos de dopaje
<b>V</b>	Voltios
<b>eV</b>	Electrón voltios
<b>LUMO</b>	Orbital más bajo sin electrones

---

---

<b>HOMO</b>	Orbital más alto ocupado de electrones
<b>mV</b>	mili voltios
<b>M</b>	molaridad
<b>mm<sup>2</sup></b>	milímetros cuadrados
<b>cm</b>	centímetros
<b>ΔT</b>	variación de transmitancia
<b>PTMS</b>	fenil-trimetoxisilano
<b>DPA</b>	difenil-antraceno
<b>VIO</b>	viológeno
<b>AIBN</b>	Azobisisobutironitrilo
<b>VIO@SPH</b>	esferas organosilíceas funcionalizadas conteniendo unidades de viológeno
<b>DPA@SPH</b>	esferas organosilíceas funcionalizadas conteniendo unidades de difenilantraceno
<b>VIO-DPA@SPH</b>	esferas organosilíceas funcionalizadas conteniendo unidades de diviológeno-difenilantraceno.
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>TEM</b>	Microscopía Electronica de Transmisión
<b>AFM</b>	Microscopía de Fuerza Atómica
<b>Å</b>	amstrong
<b>MALDI-MS</b>	matrix-assisted laser desorption/ionization-mass
<b>R</b>	reflectancia
<b>EM</b>	emisión
<b>EXC</b>	excitación
<b>Hz</b>	hercio

---

<b>ITO</b>	"indium tin oxide". Óxido de indio dopado con estaño ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:S}$ )
<b>dc</b>	corriente continua
<b>Ti</b>	titanio
<b>EPR</b>	resonancia paramagnética electrónica
<b>P25</b>	Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )
<b>NiP1</b>	Porfirina de níquel 1
<b>NiP2</b>	Porfirina de níquel 2

---

De Miguel, M.; Ferrer, B.; Teruel, L.; Garcia, H.; Jin, Y.; Li, Y.; Ding, J., Photophysics of Fluorene Copolymers: Control of Fluorescence and Charge Separation by the Presence of Carbazole, Oxadiazole, or Biphenyl Units. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (19), 8471-8477.

Ding, J.; de Miguel, M.; Lu, J.; Tao, Y.; Garcia, H., Rapid Switching and High Contrast Electrochromic Property by Electrochemical Reduction of an Alternating Copolymer of Fluorene and Oxadiazole. *J. Phys. Chem. C* **114** (11), 5168-5173.

De Miguel, M.; Alvaro, M.; Ding, J.; Garcia, H., Photophysics of Fluorene Copolymers Containing 1,3,4-Oxadiazole or 1,3,4-Oxadiazole and Carbazole Units. *J. Phys. Chem. C* **114** (33), 14255-14260.

Silva, C. G.; de Miguel, M.; Ferrer, B.; Alvaro, M.; Garcia, H., Enhanced efficiency of the visible-light photocatalytic hydrogen generation by the ruthenium tris(2,2'-bipyridyl)-methyl viologen system in the presence of cucurbit[n]urils. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8* (12), 1650-1654.

Alvaro, M.; Bizzoca, G.; Ferrer, B.; Garcia, H.; de Miguel, M.; Teruel, L., Organosilica Spheres Covalently Functionalized with Diphenylanthracene and Viologen Units. *ChemPhysChem* **2010** *11* (16), 3456-3464.

Navalon, S.; de Miguel, M.; Martin, R.; Alvaro, M.; Garcia, H., Enhancement of the catalytic activity of supported gold nanoparticles for the Fenton reaction by light. *J. Am. Chem. Soc.* **133** (7), 2218-2226.

Martin, R.; Cespedes-Guirao, F. J.; de Miguel, M.; Fernandez-Lazaro, F.; Garcia, H.; Sastre-Santos, A., Single- and multi-walled carbon nanotubes covalently linked to perylenebisimides: synthesis, characterization and photophysical properties. *Chemical Science*, **2011**, *3* (2), 470-475.

De Miguel, M.; Alvaro, M.; Garcia, H., Graphene as quencher of electronic excited states of photochemical probes. *Langmuir*, **2012**, *28*, 2849-2857.

De Miguel, M.; Álvaro, M.; García, H.; Céspedes-Guirao, F. J.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre-Santos, Á., Selective Photoinduced Single or Double Electron Reduction of Perylenebisimides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *231*, 28-32.





